

明 細 書

発明の名称：ポリプロピレン系樹脂発泡粒子及び発泡粒子成形体 技術分野

[0001] 本発明は、ポリプロピレン系樹脂発泡粒子及び該発泡粒子成形体に関する。

背景技術

[0002] 近年、ポリプロピレン系樹脂は、その機械強度、耐熱性、加工性、価格のバランスが優れていること及び易焼却性、易リサイクル性等の優れた性質を有することから利用分野を拡大しつつある。

[0003] 同様に、無架橋ポリプロピレン系樹脂からなる発泡粒子成形体が、上記ポリプロピレン系樹脂の優れた性質を損うことなく、緩衝性、断熱性等の特性が付加されていることから、包装材料、建築材料、断熱材料等として広く利用されている。

[0004] 近年、特に自動車分野で軽量で高剛性の無架橋ポリプロピレン系樹脂からなる発泡粒子成形体が要望され、高剛性のポリプロピレン系樹脂を用いて検討されている。高剛性のポリプロピレン系樹脂は、高剛性であるほど融点が高くなる傾向にあり、高剛性のポリプロピレン系樹脂を基材樹脂とする発泡粒子を型内成形するためには、高いスチーム圧が必要となる。特に、ポリプロピレン系樹脂の融点が145℃以上となると、型内成形に必要なスチーム圧が従来の成形機の耐圧性能を上回るので、従来の成形機では十分なスチーム圧を掛けることが困難となり、発泡粒子同士の融着が不十分な成形体しか得ることはできなかった。従って、融点が145℃以上と高剛性のポリプロピレン系樹脂発泡粒子を型内成形するためには、高いスチーム圧に耐える特別な成形装置が必要であった。さらに、高剛性のポリプロピレン系樹脂からなる発泡粒子の場合は、成形時に使用するスチーム量が多大なものとなる問題が生じていた。

[0005] かかる問題を解決し、従来の成形装置の耐圧性能以内で成形が可能な発泡

粒子成形体を得るポリプロピレン系樹脂発泡粒子に関し種々の検討が為されてきた。例えば、先に特許文献 1 には、 140°C 以上の融点を有する第一のポリプロピレン系樹脂の粒状発泡体及びその表面に密着した第二のポリプロピレン系樹脂の発泡体よりなり、第二のポリプロピレン系樹脂の融点が第一ポリプロピレン系樹脂の融点より $2\sim 10^{\circ}\text{C}$ 低く、且つ第二のポリプロピレン系樹脂が特定の表面積を有するポリプロピレン系樹脂発泡粒子を提案された。しかし、該発泡粒子は、低圧のスチーム圧力で成形できるものの第二のポリプロピレン系樹脂に相当する被覆層部が発泡、破泡することにより、得られた発泡粒子成形体の圧縮強度等の剛性は低いものであった。

[0006] また、特許文献 2 には、結晶性の熱可塑性樹脂からなる発泡状態の芯層と、該熱可塑性樹脂より融点の低いエチレン系重合体から成り、且つ、実質的に非発泡状態である被覆層とから構成されている発泡粒子が提案されている。しかし、該発泡粒子を用いて得られた成形体は、加熱条件下での曲げ特性が低い等の耐熱性が低いという問題があった。

[0007] 本出願人は、特許文献 3 にあるように、剛性と耐熱性を有する発泡粒子成形体を得ることができるポリプロピレン系樹脂発泡粒子を提供することを目的として、樹脂粒子における被覆層の厚みの上限を規定した。しかし、該発泡粒子は、低圧のスチーム圧力で成形できるものの、得られた発泡粒子成形体の圧縮強度等の剛性を高めるためには、発泡粒子の高温ピークの熱量を大きく設定する必要がある、結果として、加熱成形時の二次発泡力が不足するため、それを補うために発泡粒子に高い内圧を付与して型内成形を行う、所謂加圧成形法が必要となったり、得られる発泡粒子成形体の外観はボイドの多いものとなっていた。

一方、本出願人は、特許文献 4 にあるように、低温成形可能な改質表面を有する発泡粒子を型内成形してなる圧縮強度等の剛性に優れる衝撃吸収材を提案しているが、該表面改質時に使用する有機過酸化物の排水処理等の改善すべき余地が残されており代替品も求められている。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開昭58－145739号公報

特許文献2：特開平10－77359号公報

特許文献3：特開2004－68016号公報

特許文献4：特開2004－27196号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明は、有機過酸化物による粒子の表面改質を行わなくても、従来のポリプロピレン系樹脂発泡粒子の加熱成形に必要とされるスチーム圧力よりも低いスチーム圧力にて加熱成形が可能であり、発泡粒子の高温ピークの熱量を大きく設定したり、加圧成形法を採用しなくても十分な剛性を有し、耐熱性にも優れる発泡粒子成形体を得ることができるポリプロピレン系樹脂発泡粒子を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者等は、上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、ポリプロピレン系樹脂で形成される芯層と、該芯層を形成するポリプロピレン系樹脂とは異なるポリプロピレン系樹脂で形成される被覆層で構成され、前記被覆層を形成するポリプロピレン系樹脂が、前記芯層を形成するポリプロピレン系樹脂よりも融点が低い等の熱接着性に優れる樹脂を選択し、樹脂粒子中の被覆層の重量割合を特定の値とした多層樹脂粒子に発泡剤を含浸させて、発泡剤を含浸した加熱軟化状態の多層樹脂粒子を発泡させてなる、前記被覆層からなる非発泡の被覆層部により実質的に覆われた、低いスチーム圧力で発泡粒子相互を融着させることができる発泡粒子において、該発泡粒子の被覆層部の厚みが、ある特定の範囲内にあるときに芯層のポリプロピレン系樹脂の本来有する剛性等の特性を充分に発揮させられることを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0011] 即ち、本発明は、下記のポリプロピレン系樹脂多層発泡粒子およびその型

内成形体に関する。尚、本明細書において「ポリプロピレン系樹脂多層発泡粒子」を単に「多層発泡粒子」または「発泡粒子」と記すことがある。

[0012] [1] ポリプロピレン系樹脂から形成される芯層と、前記芯層を形成するポリプロピレン系樹脂とは異なるポリプロピレン系樹脂から形成される被覆層とからなる多層樹脂粒子を発泡してなり、前記芯層を形成するポリプロピレン系樹脂からなる単層樹脂粒子を発泡してなる対応する単層発泡粒子の成形スチーム圧力よりも低いスチーム圧力で型内成形可能な多層発泡粒子において、前記多層樹脂粒子を形成する被覆層と芯層の樹脂重量比率（被覆層樹脂の重量／芯層樹脂の重量）が0.001以上0.040以下であり、発泡粒子の被覆層部厚みの平均値が0.1 μm 以上、3.0 μm 以下であることを特徴とするポリプロピレン系樹脂発泡粒子に関する。

[0013] [2] 前記多層樹脂粒子における芯層を形成するポリプロピレン系樹脂の引張弾性率が1000MPa以上であることが好ましい。

[0014] [3] 前記多層樹脂粒子における芯層を形成するポリプロピレン系樹脂の引張弾性率が1200MPa以上であることが好ましい。

[0015] [4] 前記多層樹脂粒子の被覆層を形成するポリプロピレン系樹脂の融点が、芯層を形成するポリプロピレン系樹脂の融点より低いことが好ましい。

[0016] [5] 前記多層樹脂粒子の被覆層を形成するポリプロピレン系樹脂の融解開始温度が、芯層を形成するポリプロピレン系樹脂の融解開始温度より低いことが好ましい。

[0017] [6] 前記多層樹脂粒子の被覆層を形成するポリプロピレン系樹脂の融解熱量が、芯層を形成するポリプロピレン系樹脂の融解熱量よりも小さいことが好ましい。

[0018] [7] 前記多層樹脂粒子の芯層を形成するポリプロピレン系樹脂の引張降伏強さが少なくとも31MPaであることが好ましい。

[0019] [8] 前記多層樹脂粒子の芯層を形成するポリプロピレン系樹脂が、プロピレン単独重合体、及びプロピレン成分単位を60モル%以上含有するプロピレンと他のコモノマーとの共重合体から選択される1または2以上の混合

物であることが好ましい。

[0020] [9] ポリプロピレン系樹脂発泡粒子の熱流束示差走査熱量測定によって得られるDSC吸熱曲線は、ポリプロピレン系樹脂に固有の吸熱曲線ピークと、該吸熱曲線ピークよりも高温側の吸熱曲線ピークを示し、且つ該高温側の吸熱曲線ピークの熱量が 5 J/g 以上、 40 J/g 以下であることが好ましい。

[0021] [10] ポリプロピレン系樹脂発泡粒子の熱流束示差走査熱量測定によって得られるDSC吸熱曲線は、ポリプロピレン系樹脂に固有の吸熱曲線ピークと、該吸熱曲線ピークよりも高温側の吸熱曲線ピークを示し、高温側の吸熱曲線ピークの熱量は全ての吸熱曲線ピークの熱量の合計に対して15%以上、70%以下であることが好ましい。

[0022] [11] 前記多層樹脂粒子の芯層を形成するポリプロピレン系樹脂及び被覆層を形成するポリプロピレン系樹脂の熱流速示差走査熱量測定によって得られるDSC曲線において、芯層を形成するポリプロピレン系樹脂の融点（ T_i ）以上の範囲の部分熱量 E_c （ J/g ）と、被覆層を形成するポリプロピレン系樹脂の前記融点（ T_i ）以上の範囲の部分熱量 E_s （ J/g ）が、下記式（1）と（2）を満足することが好ましい。

$$0 < E_s \leq 60 \quad (1)$$

$$0 < E_s / E_c \leq 0.7 \quad (2)$$

[0023] [12] また、前記[1]～[11]のいずれかに記載のポリプロピレン系樹脂発泡粒子を成型型に充填し加熱成形してなるポリプロピレン系樹脂発泡粒子成形体に関する。

発明の効果

[0024] 本発明に係る多層発泡粒子は、発泡粒子を金型に充填し成形するに際して、高融点のポリプロピレン系樹脂を使用したものでありながら、低いスチーム圧力で発泡粒子相互を十分に融着させることができ、かつ多層発泡粒子が特定厚みの被覆層部によって覆われているので、芯層のポリプロピレン系樹脂の本来有する剛性等の特性を十分に発揮させることができるので、発泡粒

子の高温ピークの熱量を大きく設定したり、発泡粒子に高い内圧を付与して型内成形を行う加圧成形法を採用しなくても十分な剛性を有する発泡粒子成形体を得ることができる。また、所望により高温ピークの熱量を大きく設定すること、加圧成形法を採用することにより特に優れた機械的物性を有する発泡粒子成形体を提供することができる。また、被覆層部を構成する樹脂がポリプロピレン系樹脂であるため耐熱性においても優れる発泡粒子成形体を提供することができる。

- [0025] 更に、本発明の発泡粒子は、芯層を形成するポリプロピレン系樹脂の引張弾性率が特定の値であると、バンパー等のエネルギー吸収材として好適な、優れたエネルギー吸収量、圧縮強度を示す発泡粒子成形体を得ることができる。

図面の簡単な説明

- [0026] [図1]ポリプロピレン系樹脂発泡粒子の第1回目のDSC吸熱曲線のチャートの一例を示す。
- [図2]ポリプロピレン系樹脂発泡粒子の第2回目のDSC吸熱曲線のチャートの一例を示す。
- [図3]発泡粒子被覆層部のマイクロ熱機械測定による曲線のチャートの一例を示す。
- [図4]発泡粒子芯層部のマイクロ熱機械測定による曲線のチャートの一例を示す。
- [図5a]部分熱量 E_c の説明図である。実施例で使用した芯層樹脂A1の E_c を示す。
- [図5b]部分熱量 E_s の説明図である。実施例で使用した被覆層樹脂Bの E_s を示す。
- [図5c]部分熱量 E_s の説明図である。実施例で使用した被覆層樹脂Cの E_s を示す。
- [図5d]部分熱量 E_s の説明図である。実施例で使用した被覆層樹脂Dの E_s を示す。

[図5e]部分熱量 E_s の説明図である。実施例で使用了被覆層樹脂Eの E_s を示す。

発明を実施するための最良の形態

- [0027] 本発明に係るポリプロピレン系樹脂発泡粒子は、ポリプロピレン系樹脂から形成される芯層と、該芯層形成ポリプロピレン系樹脂とは異なるポリプロピレン系樹脂から形成される被覆層とからなる多層樹脂粒子に発泡剤を含浸させて、発泡剤含浸多層樹脂粒子を発泡させた多層発泡粒子である。
- [0028] ここで、前記「異なるポリプロピレン系樹脂」とは、それらの樹脂の融点、融解開始温度、融解熱量、融解熱量の温度依存性、MFR及びビカット軟化温度の少なくともいずれかが異なることをいう。上記した融点、融解開始温度、融解熱量、及びビカット軟化温度の値は、被覆層の値が芯層の値よりも小さいものであり、また、融解熱量の温度依存性は、芯層の樹脂融点に相当する温度以上の被覆層の部分融解熱量が芯層の同じ温度以上の部分融解熱量よりも小さいものである。また、MFRの値は、被覆層の値が芯層の値よりも大きいものである。
- [0029] 本発明の前記多層樹脂粒子の芯層を形成するポリプロピレン系樹脂としては、例えば、プロピレン単独重合体、またはプロピレン成分単位を60モル%以上、好ましくはプロピレン成分単位を80モル%以上含有するプロピレンと他のモノマーとの共重合体のいずれか、あるいはこれらの樹脂の中から選ばれる2種類以上の混合物が挙げられる。
- [0030] 前記のプロピレン成分単位を60モル%以上含有するプロピレンと他のモノマーとの共重合体としては、たとえば、プロピレンーエチレンランダム共重合体、プロピレンーエチレンブロック共重合体、プロピレンーブテンランダム共重合体、プロピレンーエチレンーブテンランダム共重合体などが例示される。
- [0031] 芯層を形成するポリプロピレン系樹脂の融点は、135～170℃、更に145～170℃であることが、得られる発泡粒子成形体の圧縮変形に対するエネルギー吸収量を高めることができるなど、発泡粒子成形体が機械的強

度に優れたものとなる観点から好ましい。

[0032] また、芯層を形成するポリプロピレン系樹脂は、発泡粒子成形体の圧縮強度を大きいものとする点で、発泡粒子成形体を自動車のバンパー等のエネルギー吸収材として使用する場合のエネルギー吸収量が優れているという点で、引張降伏強さが31MPa以上であることが好ましく、32MPa以上であることがより好ましい。引張降伏強さの上限値は、通常は、大きくても45MPaである。

[0033] また、芯層のポリプロピレン系樹脂は、多層樹脂粒子を発泡させる際に気泡膜が破れることを防止する上で、更には発泡粒子の型内成形において加熱時に気泡膜が破れることを防止する上で、引張破壊伸びが20%以上であることが好ましく、100%以上であることがより好ましく、200~1000%であることが更に好ましい。

[0034] 尚、上記引張降伏強さ及び引張破壊伸びは、いずれもJIS K 6785（1981年）に記載の測定方法に基づいて測定される値である。

[0035] 本発明における芯層のポリプロピレン系樹脂は、発泡粒子成形体の圧縮強度等の剛性を従来のものに比べてより高いものとする上で、引張弾性率が少なくとも1000MPa以上であることが好ましく、1100MPa以上であることがより好ましい。かかる構成であると得られる発泡粒子成形体には優れたエネルギー吸収量を付与できる。特にバンパー等のエネルギー吸収材として使用する場合は1200MPa以上であることが好ましく、1300MPa以上であることが更に好ましく、1300MPa~2500MPaが特に好ましい。

[0036] プロピレンの単独重合体の大半がそのような高剛性を示し、プロピレンと他のモノマーとの共重合体であってもそのモノマー成分含有割合が極めて少ないものは前記のような高剛性を示す傾向にある。

[0037] 引張弾性率は、樹脂をJIS K 7161（1994年）に基づいて以下の条件にて測定して求められた値である。

試験片：JIS K 7162（1994年）記載の試験片1A形（射出

成形機で直接成形)、引張速度: 1 mm/分

- [0038] 芯層のポリプロピレン系樹脂は、MFRと略記されるメルトフローレイト (JIS K7210 (1976年)の試験条件14)が、型内成形時のスチーム温度をより低くする観点、発泡粒子成形体が靱性において優れたものとなる観点から、1 g/10分以上100 g/10分以下であることが好ましい。このような観点から、MFRは10 g/10分以上70 g/10分以下であることがより好ましい。

上記範囲の引張弾性率及びMFRを併せ持つポリプロピレン系樹脂は、種々の方法で製造された市販のポリプロピレン樹脂の中から入手可能である。

- [0039] 芯層のポリプロピレン系樹脂には、本発明の所期の効果を損なわない範囲内において、ポリプロピレン系樹脂以外の他の合成樹脂、合成ゴム、またはエラストマー等の1種または2種以上を適宜添加することができる。ポリプロピレン系樹脂以外の他の合成樹脂、合成ゴム、エラストマーの合計添加量は、ポリプロピレン系樹脂100重量部当り、35重量部以下であることが好ましく、より好ましくは20重量部以下であり、更に好ましくは10重量部以下であり、5重量部以下であることが最も好ましい。

- [0040] 上記ポリプロピレン系樹脂以外の他の合成樹脂としては、高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、直鎖状超低密度ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、エチレン-メタクリル酸共重合体、エチレン-メタクリル酸エステル共重合体等のエチレン系樹脂、或いはポリスチレン、スチレン-無水マレイン酸共重合体等のスチレン系樹脂等が例示される。

- [0041] 上記合成ゴムとしては、エチレン-プロピレンゴム、エチレン-1-ブテンゴム、プロピレン-1-ブテンゴム、スチレン-ブタジエンゴムやその水添物、イソプレングム、ネオプレングム、ニトリルゴム等が例示される。上記エラストマーとしては、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体、スチレン-イソプレ-スチレンブロック共重合体やそれらの水添物が

例示される。

[0042] なお、芯層のポリプロピレン系樹脂中には、所望に応じて各種添加剤を含有させることができる。このような添加剤としては、たとえば、酸化防止剤、紫外線防止剤、帯電防止剤、難燃剤、金属不活性剤、顔料、染料、核剤、あるいは気泡調整剤等を挙げることができる。気泡調整剤としては、たとえばホウ酸亜鉛、タルク、炭酸カルシウム、ホウ酸、水酸化アルミニウムなどの無機粉体が例示される。

これらの添加剤の含有量は、芯層を形成するポリプロピレン系樹脂等からなる基材樹脂 100 重量部当り 20 重量部以下、特に 5 重量部以下であることが好ましい。特に、気泡調整剤の量は、発泡粒子の平均気泡径を 20～300 μm とする上で 0.005～1 重量部であることが好ましい。

[0043] 次に、本発明における発泡粒子の製造方法に用いられる多層樹脂粒子を構成する被覆層のポリプロピレン系樹脂としては、被覆層のポリプロピレン系樹脂と芯層のポリプロピレン系樹脂との関係が、後述する芯層を形成するポリプロピレン系樹脂からなる単層樹脂粒子を発泡してなる対応する単層発泡粒子の成形スチーム圧力よりも低いスチーム圧力で成形可能な多層発泡粒子という条件を満足するものとなるようにポリプロピレン系樹脂を選択すること以外は、芯層を形成するポリプロピレン系樹脂と同様なものが挙げられる。

[0044] なお、被覆層のポリプロピレン系樹脂中には、前記芯層のポリプロピレン系樹脂と同様に、必要に応じて各種添加剤を含有させることができる。このような添加剤としては、酸化防止剤、紫外線防止剤、帯電防止剤、難燃剤、金属不活性剤、顔料、染料、あるいは結晶核剤等を挙げることができる。中でも帯電防止剤、難燃剤、金属不活性剤、顔料、或いは染料等の機能性を付与する添加剤は、被覆層にのみ添加することでその効果が得られる点で好ましい。

これらの添加剤の含有量は、被覆層のポリプロピレン系樹脂等からなる基材樹脂 100 重量部当りおよそ 30 重量部以下、更に 20 重量部以下、特

に5重量部以下であることが好ましい。この下限は概ね0.01重量部である。

[0045] 本発明のポリプロピレン系樹脂発泡粒子は、既述したように、ポリプロピレン系樹脂から形成される芯層と、前記芯層を形成するポリプロピレン系樹脂とは異なるポリプロピレン系樹脂から形成される被覆層とからなる多層樹脂粒子を発泡させてなる多層発泡粒子であり、前記多層樹脂粒子を構成する被覆層樹脂の重量（S）と芯層樹脂の重量（C）の比率（ S/C ）が0.001以上0.040以下であり、発泡粒子の発泡倍率や多層樹脂粒子の被覆層の重量比率等に基づいて算出される発泡粒子の被覆層厚みの平均値が0.1 μm 以上、3.0 μm 以下のものである。

[0046] なお、本発明において、多層樹脂粒子の被覆層樹脂の重量（S）と芯層樹脂の重量（C）との比率（ S/C ）が夫々異なる二種類以上の発泡粒子群を混合した場合は、混合発泡粒子群の被覆層樹脂の重量（S）と芯層樹脂の重量（C）の比率（ S/C ）は、混合発泡粒子群を構成する各発泡粒子群の混合重量比率にその発泡粒子群の比率（ S/C ）を乗じた値の総和として求めることとする。

[0047] 上記の如き本発明の多層発泡粒子は、大部分が高融点のポリプロピレン系樹脂を使用したものでありながらも、成形するに際して低いスチーム圧力で発泡粒子相互を十分に融着させることができ、かつ多層発泡粒子を構成する被覆層部が特定の厚さを有する薄膜で形成されているので、芯層の高融点のポリプロピレン系樹脂の本来有する剛性等の特性を充分に発揮させることができる。

[0048] 本発明の多層発泡粒子は、多層発泡粒子を得るための多層樹脂粒子の芯層を形成するポリプロピレン系樹脂からなる単層樹脂粒子を発泡してなる対応する単層発泡粒子の成形スチーム圧力よりも低いスチーム圧力で成形可能な多層発泡粒子である。即ち、基材樹脂が本発明の多層発泡粒子を得るための多層樹脂粒子の芯層と同じ樹脂である通常の単層発泡粒子であり、且つ本発明の多層発泡粒子と発泡倍率、発泡粒子径、平均気泡径、および発泡粒子の

高温ピーク熱量が同じ或いは略同じ単層発泡粒子（このような単層発泡粒子を本明細書では、「多層発泡粒子と対応する単層発泡粒子」という。）を型内成形した場合に良好な単層発泡粒子成形体を得られる最低スチーム圧力よりも、本発明の多層発泡粒子は、前記単層発泡粒子の型内成形と同様に型内成形した場合に、単層発泡粒子成形体と同等な良好な発泡粒子成形体を得られる最低スチーム圧力が低い多層発泡粒子である。

[0049] 本発明の多層発泡粒子は、低いスチーム圧力で成形可能な型内成形時の融着性に優れる被覆層部が芯層部の周囲に連続的、或いは非連続的に形成された多層発泡粒子である。ここで、「芯層部の周囲に連続的、或いは非連続的に被覆層部が形成された」とは、芯層の表面の全てを覆っていても、隙間を空けて縞模様、網目模様、斑模様など不連続に覆っていても構わないことを意味している。なお、該被覆層部は、該芯層部の表面の40～100%、更に50～100%、特に60～100%を覆っていることが型内成形時の融着性の観点から好ましい。

[0050] 前記低いスチーム圧力で成形可能な多層発泡粒子は、具体例として、以下の式（1）と式（2）、および／または式（3）を満足するものが挙げられる。

即ち、芯層樹脂及び被覆層樹脂の熱流束示差走査熱量測定によって得られる原料樹脂固有のDSC吸熱曲線において、図5aに示すように芯層樹脂の芯層融点（ T_i ）以上の範囲の部分熱量を E_c （J/g）、図5b～図5eに示すように被覆層樹脂の前記芯層融点（ T_i ）以上の範囲の部分熱量を E_s （J/g）としたとき、芯層の原料として用いられるポリプロピレン系樹脂の E_c と、被覆層の原料として用いられるポリプロピレン系樹脂の E_s との関係が、下記の式（1）及び式（2）を満足することが好ましい。

[0051] （数1）

$$0 < E_c \leq 60 \cdots (1)$$

（数2）

$$0 \leq E_s / E_c \leq 0.7 \cdots (2)$$

[0052] 芯層を形成するポリプロピレン系樹脂の該融点以上の部分熱量 (E_c) は、図 5 a に示すとおり実質的に 0 (ゼロ) J/g は存在しない。ポリプロピレン系樹脂の特性として、融解終了温度の上限は凡そ 175℃ 以下であるから、前記部分熱量が 60 J/g 以上であると融点と融解終了温度の差は大きくなる。つまり、高温側にブロードな融解ピーク形状となり、得られる発泡粒子の二次発泡性が低いものとなる。

[0053] 被覆層樹脂において、その部分熱量 E_s が前記式 (2) の関係を満足することにより、後述する樹脂粒子の発泡工程にて高温ピークが形成されるような発泡方法においても、発泡粒子表面の被覆層部の高温ピーク化する結晶の量が少なくなり、高温ピーク化した結晶と、高温ピーク化しなかった高温融解部分の結晶の存在量が、芯層のそれらの結晶よりも少ないものとなるためと考えられ、その結果、型内成形時に、より良好な発泡粒子相互の融着性を示すものとなる。

[0054] したがって、本発明において、上記式 (1)、(2) の要件を満足する多層樹脂粒子を発泡させて得られた多層発泡粒子は、必ずしも被覆層のポリプロピレン系樹脂の融点が芯層のポリプロピレン系樹脂の融点よりも低いのもでなくても、低いスチーム圧力にて加熱成形したときの発泡粒子相互の融着性に優れたものとなる。多層樹脂粒子を発泡させる際には少なくとも芯層部に高温ピークが存在する方が好ましく、また、被覆層にも高温ピークが存在しても良いが、式 (2) を満たすことで、実際に測定して確かめることは難しいが芯層部の高温ピークに比較して、発泡粒子同士の融着を良化させる効果がみられる差異を有する小さな高温ピークを有する被覆層部、或いは高温ピークのない被覆層部となると考えられる。

[0055] 上記芯層のポリプロピレン系樹脂の融点 (T_i) は、JIS K 7122 (1987 年) に基づく熱流束示差走査熱量測定方法 (DSC 法) により得られた値を採用する。

即ち、多層樹脂粒子を作製する際、芯層用の原料として用いられるポリプロピレン系樹脂 2~4 mg を採取し、熱流束示差走査熱量計によって室温 (

10～40℃) から220℃まで10℃/分の速度で昇温し、220℃に達した後、220℃から、40℃まで10℃/分の速度で降温した後、再度40℃から220℃まで10℃/分の速度で2回目の昇温を行う。かかる測定により得られた2回目の昇温時のDSC吸熱曲線ピークの頂点温度を融点とする。なお、吸熱曲線ピークが2つ以上ある場合、熱量が最も大きい吸熱曲線ピークの頂点温度をその融点として採用する。

[0056] また、芯層のポリプロピレン系樹脂の部分熱量を算出するDSC吸熱曲線、及び被覆層のポリプロピレン系樹脂の部分熱量を算出するDSC吸熱曲線は、上記した芯層のポリプロピレン系樹脂の融点の測定方法と同様にして得られる2回目の昇温時のDSC吸熱曲線を用いる。

[0057] また、前記被覆層のポリプロピレン系樹脂の融点 (T_s) と、芯層のポリプロピレン系樹脂の融点 (T_i) との関係が、下記式 (3) を満足することが好ましい。なお、被覆層のポリプロピレン系樹脂の融点 (T_s) は、被覆層用の原料を用いて測定を行う以外は、芯層のポリプロピレン系樹脂の融点 (T_i) と同様にして求めることができる。

[0058] (数3)

$$0\text{ (}^\circ\text{C)} < T_i - T_s \cdots (3)$$

なお、上記式 (3) を満足するものが低いスチーム圧力で成形可能な多層発泡粒子となることは周知の通りである。

[0059] 本発明の発泡粒子においては、多層樹脂粒子における被覆層樹脂と芯層樹脂との重量比率 (被覆層樹脂の重量 (S) / 芯層樹脂の重量 (C)) が0.001以上0.040以下であり、発泡粒子の被覆層部厚みの平均値が0.1 μm 以上、3.0 μm 以下である。

上記特定の重量比率 (S/C) を満足するように多層樹脂粒子を形成することが低いスチーム圧力で成形できる発泡粒子を得る観点から好ましい。多層樹脂粒子の該重量比率が上記の範囲であることと、上記被覆層樹脂の選択により、得られる発泡粒子の型内成形時における優れた発泡粒子相互の融着性が達成される。

[0060] 本発明においては、発泡粒子の被覆層部の厚みの平均値が $0.1\ \mu\text{m}$ 以上、 $3.0\ \mu\text{m}$ 以下のものである。該発泡粒子の被覆層部の厚みの平均値が $0.1\ \mu\text{m}$ 未満の場合には、発泡粒子の型内成形時における発泡粒子相互の融着性が不十分なものとなる虞がある。

一方、該発泡粒子の被覆層部厚みの平均値が $3.0\ \mu\text{m}$ を超える場合は、発泡粒子相互の融着性においては被覆層部が発泡状態にならない限り問題は無いが、該発泡粒子の型内成形にて得られる発泡粒子成形体の圧縮物性において芯層のポリプロピレン系樹脂の本来有する剛性等の特性を十分に発揮させることが困難となる虞がある。該被覆層部の厚みの平均値が厚すぎる場合は、発泡粒子芯層部の高温ピークの熱量を上限程度まで大きくすることで発泡粒子成形体の圧縮特性を確保しなければならなくなり、そのことによる発泡力不足を解消する為に発泡粒子内に高い内圧を付与して型内成形を行う加圧成形を行わなければならない。

上記観点から、発泡粒子の被覆層部厚みの平均値の下限値は、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上、更に $0.2\ \mu\text{m}$ 以上、特に $0.3\ \mu\text{m}$ 以上が好ましい。一方、該被覆層部厚みの平均値の上限値は、 $3.0\ \mu\text{m}$ 以下、更に $2.0\ \mu\text{m}$ 以下、特に $1.5\ \mu\text{m}$ 以下が好ましい。

[0061] また、本発明において多層樹脂粒子の被覆層は発泡工程を経て発泡粒子の被覆層部となるが発泡状態にはならない。被覆層部が発泡状態にはならないのは、多層樹脂粒子が発泡する際、被覆層に含有した発泡剤による被覆層樹脂の発泡力と該樹脂の粘弾性との関係で発泡状態を維持し得る気泡が形成できないこと、多層樹脂粒子の被覆層の樹脂重量比率が小さく被覆層の厚さが発泡に必要な厚さ未満、即ち気泡膜の厚み未満であると考えられること等がその理由として考えられる。一方、多層樹脂粒子の被覆層の樹脂重量比率が大きく被覆層の厚さが十分に厚いと発泡粒子の被覆層部が発泡状態となる場合が多く、発泡粒子成形体の発泡粒子相互の融着性において不十分なものとなる虞がある。

[0062] 本発明において発泡粒子の被覆層部の厚みの平均値は、芯層部と被覆層部

との基材樹脂が共にポリプロピレン系樹脂であるため芯層部と被覆層部との境界面が不明確であることと、被覆層部の厚みが薄く実測することが困難であることから、発泡粒子の粒子重量、見掛け密度、 L （長さ）／ D （直径）、発泡粒子の基となる多層樹脂粒子の芯層樹脂の重量比率、被覆層樹脂の密度などに基づき算出される値を採用する。なお、発泡粒子の被覆層部の厚みの平均値を算出する場合、算出を簡単にする為、多層樹脂粒子は発泡により相似形の発泡粒子になるものとし算出するものとする。正確には、多層樹脂粒子が発泡することにより得られる発泡粒子は、多層樹脂粒子と相似形にはならないが、上記前提条件にて算出される本発明における被覆層部の厚みの平均値は、発泡粒子の被覆層部の正確な厚みと正の相関を示す値であると言えるので、本発明の発泡粒子の特異性は、この被覆層部の厚みの平均値の構成要件にて表すことができる。

[0063] 具体例として、円柱状多層樹脂粒子から発泡粒子を得る場合の発泡粒子の被覆層部厚みの平均値（ T_t ）の算出は、下記の式（４）、（５）及び（６）を用いて行うことができる。

[0064] （数４）

$$P_d = \{ (4 \times W) \div (\pi \times L_d \times D_b) \}^{(1/3)} \dots (4)$$

ただし、円柱状の多層発泡粒子の直径を P_d （ cm ）、多層樹脂粒子重量を W （ g ）、多層発泡粒子の見掛け密度を D_b （ g/cm^3 ）、多層樹脂粒子が相似形に発泡した場合の発泡粒子の L/D を L_d とする。

[0065] （数５）

$$C_d = \{ P_d^2 - (4 \times R \times W) \div (\pi \times P_d \times L_d \times \rho) \}^{(1/2)} \dots (5)$$

ただし、円柱状の多層発泡粒子の芯層部部分のみの直径を C_d （ cm ）、多層樹脂粒子の被覆層樹脂の重量比率（被覆層樹脂の重量（ S ）／（被覆層樹脂の重量（ S ）＋芯層樹脂の重量（ C ））を R （無次元）、被覆層樹脂の密度を ρ （ g/cm^3 ）とする。

[0066] （数６）

$$T_t (\mu m) = \{ (P_d - C_d) \div 2 \} \times 10000 \cdots (6)$$

[0067] 他の具体例として、球状多層樹脂粒子から発泡粒子を得る場合の発泡粒子の被覆層部の厚みの平均値 (T_t) の算出は、下記の式 (7) を移項した式 (8) を用いて行うことができる。

[0068] (数7)

$$S / \rho = \pi / 6 \{ X \times d^3 - X (d - 2 \times T_t \times 10000)^3 \} \cdots (7)$$

(数8)

$$T_t (\mu m) = [- \{ (6 \times S) / (\rho \times \pi \times X) + d^3 \}^{(1/3)} - d] / (-20000) \cdots (8)$$

ただし、球状の多層樹脂粒子の直径を d (cm)、多層樹脂粒子の被覆層の重量を S (g)、多層発泡粒子の発泡倍率 (多層発泡粒子の樹脂密度 (g/cm^3) / 多層発泡粒子の見掛け密度 D_b (g/cm^3)) を X (無次元)、被覆層樹脂の密度を ρ (g/cm^3) とする。

[0069] 本発明において、多層発泡粒子の被覆層部の厚みの平均値 (T_t) は、多層樹脂粒子の被覆層樹脂の重量、多層樹脂粒子の芯層樹脂の重量、多層発泡粒子の見掛け密度、多層樹脂粒子の L/D 、球状の多層樹脂粒子の直径などを調整することにより目的の値とすることができる。

[0070] なお、本発明において、被覆層部の厚みの平均値が異なる二種類以上の発泡粒子群を混合した混合発泡粒子群の被覆層部の厚みの平均値は、混合発泡粒子群を構成する各発泡粒子群の混合重量比率にその発泡粒子群の被覆層部厚みの平均値を乗じた値の総和として求めることとする。

[0071] 本発明で特定される多層発泡粒子の被覆層部の厚みの平均値よりも多層発泡粒子の被覆層部の厚みの平均値が厚すぎる場合に、該発泡粒子から得られる発泡粒子成形体の圧縮物性が不十分なものとなる理由は定かではないが、以下のように考えられる。

多層発泡粒子の被覆層部を構成する樹脂は、発泡粒子の型内成形時の融着性を改善する樹脂であるが、一方で、ポリプロピレン系樹脂の中では物性面

において劣るものになってしまう。そして被覆層にて覆われた多層樹脂粒子を発泡させる際に、該被覆層は発泡直前の高温の非晶状態から急冷されているため結晶量が極端に少ない軟質な被覆層部となり、該被覆層部は前記のとおりの物性面において劣るものであることから益々発泡粒子の被覆層部は物性の低下したものとなる。したがって、物性低下の大きな被覆層部の厚みが厚い発泡粒子を型内成形して得られた発泡粒子成形体は、その圧縮物性が低下してしまうと考えられる。

[0072] 本発明における多層発泡粒子は成形する際、多層構造でない単層発泡粒子である通常の発泡粒子と比較して、型内成形時の加熱温度の関係から発泡粒子の二次発泡性が劣り、得られる発泡粒子成形体は金型と同じ形状となる金型転写性が劣る傾向があることから、それを改善する観点から平均気泡径は $20\mu\text{m}$ 以上とすることが好ましい。さらに $25\mu\text{m}$ 以上がより好ましく、 $30\mu\text{m}$ 以上が更に好ましい。一方、その上限値は、得られる発泡粒子成形体が通常使用時に想定される圧縮により気泡が破泡することがなく、圧縮永久歪が殆ど残らず繰り返し使用することができる観点から $300\mu\text{m}$ 以下が好ましい。さらに $250\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $200\mu\text{m}$ が更に好ましい。

なお、平均気泡径の測定方法は、発泡粒子を、二等分して断面を顕微鏡下にて断面が全て入るようになるべく大きく拡大してその断面を撮影する。その写真に基づき写真上で断面がおおよそ二等分となるように直線を引き、直線の長さを直線と交差するすべての気泡の数で除した値をひとつの発泡粒子の平均気泡径とし、同様にして20個の発泡粒子について求め、その相加平均を平均気泡径として採用する。

[0073] さらに、型内成形時の発泡粒子の二次発泡性を向上させるためには、芯層を形成するポリプロピレン系樹脂が、少量の低融点成分を含有するものであることが好ましい。該低融点成分は、プロピレンの重合時に分子量を調整して低分子量成分を導入したり、芯層を形成する主たるポリプロピレン系樹脂に、主たるポリプロピレン系樹脂よりも低融点のポリプロピレン系樹脂を1

種以上配合したりすること等により含有させることができる。

[0074] 低融点のポリプロピレン系樹脂を配合する場合、低融点のポリプロピレン系樹脂の融点は、主たるポリプロピレン系樹脂の融点の融点よりも5～30℃低いことが好ましく、8～25℃低いことがより好ましい。低融点のポリプロピレン系樹脂の配合量は、主たるポリプロピレン系樹脂100重量部に対して、50重量部以下であることが好ましく、より好ましくは30重量部以下である。一方、配合量の下限は概ね3重量部である。低融点のポリプロピレン系樹脂の配合量は、主たるポリプロピレン系樹脂の融点と低融点のポリプロピレン系樹脂の融点との差と、所望の二次発泡性との関係から適宜決定されるものであるが、上記融点差であって、且つ上記配合量であることにより、得られる発泡粒子成形体の剛性を維持したまま、あるいは剛性を大きく損なうことなく発泡粒子の二次発泡性を向上させることができる。

[0075] 上記範囲内で融点差の比較的大きい低融点のポリプロピレン系樹脂を配合する場合には、同じ融点でも弾性率の高いポリプロピレン系樹脂を配合することが好ましく、このようなポリプロピレン系樹脂としてはメタロセン系重合触媒により重合されたポリプロピレン系樹脂や、プロピレンーエチレンーブテンターポリマーなどが例示できる。

[0076] ポリプロピレン系樹脂から形成される芯層と、該芯層を形成する樹脂とは前述の通り異なるポリプロピレン系樹脂から形成される被覆層とからなる多層樹脂粒子を発泡して得られる本発明の多層発泡粒子を、型内成形してなるポリプロピレン系樹脂発泡粒子成形体は、得られたポリプロピレン系樹脂発泡粒子成形体から縦50mm、横50mm、厚み25mmの試験片（全面の表面がカットされたもの）を切り出し、該試験片を、温度23℃、試験速度10mm／分の条件で歪が55%に至るまで厚み方向に圧縮する圧縮試験を行って得られる応力－歪線図における50%歪時の応力（B）が試験片密度（A）に対し、式（9）を満足し、且つ、該ポリプロピレン系樹脂発泡粒子成形体の表面（該成形体を構成する発泡粒子の被覆層部）の100箇所を、マイクロ熱機械測定（ μ T A）した結果得られる変位量の変曲点の内、最も

低温側の変曲点の温度（ T_c ）の値が小さいものから50箇所分の平均温度（ T_{ca} ）を算出し、当該 T_{ca} と、同様にして測定された該成形体を構成する発泡粒子の芯層部の変曲点の温度（ T_d ）との関係が式（10）を満たすポリプロピレン系樹脂発泡粒子成形体である。

[0077] (数9)

$$B > 0.0818A^2 + 5.98A + 55.8 \quad \dots (9)$$

但し、Bの単位は kPa 、Aの単位は g/L である。

[0078] なお、式（9）の右辺は、本発明の多層発泡粒子の成形体ではない、従来

の単層構造のポリプロピレン系樹脂発泡粒子成形体の50%歪時の応力と密

度との関係を表す二次曲線の経験式である。

[0079] (数10)

$$T_{ca} (^\circ C) < T_d (^\circ C) \quad \dots (10)$$

[0080] 本発明に係る多層発泡粒子を加熱成形して得られる発泡粒子成形体は、該

成形体表面をマイクロ熱機械測定することにより得られた低温側の変曲点の

平均温度（ T_{ca} ）が、該成形体を構成する発泡粒子の芯層部の変曲点の内

、最も低温側の変曲点の温度（ T_d ）との関係において式（10）を満たす

。

[0081] 一方、発泡粒子の被覆層厚みの平均値が前記記載の方法により算出される

値よりも大きい場合、発泡粒子成形体の機械的強度が低下し式（9）を満足

できなくなる。更に、発泡粒子の被覆層厚みの平均値が前記の値よりも小

さい場合、得られる発泡粒子成形体は式（10）を満たさないものとなり、

しかも加熱成形に必要なスチーム圧力が高くなる。

[0082] 尚、前記マイクロ熱機械測定による変曲点の測定は、温度を一定速度の1

0℃/秒で昇温することによって行う。変曲点の温度は、この変位量と温度

の曲線において、ベースラインの接線及び結晶の融解に由来する変位量の急

峻な下降位置の接線との交点とする。

前記マイクロ熱機械測定は、ティ・エイ・インスツルメント・ジャパン社

のマイクロ熱分析システム「2990型マイクロサワープライザー」を

使用し、25℃から250℃まで昇温速度10℃/秒の条件にて測定することとする。

[0083] 図3及び図4は発泡粒子または発泡粒子成形体を構成している発泡粒子の被覆層部と芯層部の μ T A曲線の一例を示すものであり、これらの図を使用して該発泡粒子の被覆層部の結晶融解に由来する急峻な変曲点の求め方を説明する。

[0084] 図3は、多層発泡粒子の被覆層部に対する μ T A曲線、図4は、多層発泡粒子の芯層部に対する μ T A曲線の一例を示す図である。図3において、曲線C_mが多層発泡粒子の被覆層部に対する μ T A曲線の一例であり、曲線C_mにおける変位量の急峻な下降温度の前後での曲線C_mに対する接線を二本作成し、それぞれ接線B_Lと接線T_Lとする。変曲点T_cはこれら接線B_Lと接線T_Lとの交点である。

[0085] 一方、図4において、曲線D_mが多層発泡粒子の芯層部に対する μ T A曲線の一例であり、同様に曲線D_mにおける接線B_L接線T_Lとの交点に変曲点温度T_dである。

尚、前記マイクロ熱機械測定による変曲点は、装置の測定温度を一定速度の10℃/秒で昇温して測定する。変曲点の温度は、結晶融解の変位量と温度の曲線において、ベースラインの接線及び結晶融解に由来する変位量の急峻な下降位置の接線との交点とする。

[0086] 発泡粒子被覆層部に対する上記マイクロ熱機械測定は、発泡粒子（1個の発泡粒子がそのままでは大きすぎる場合は例えば半分に切断する等して適当な大きさにしたもの）または発泡粒子成形体から切り出した試験片を装置のサンプルステージに固定し、次いで、発泡粒子または発泡粒子成形体を構成している発泡粒子の表面において無作為に選択した箇所に向けて、プローブチップ（発泡粒子の被覆層部に接触させる部分は縦横各0.2μmの先端部を持つ）を下降させて発泡粒子の被覆層部に接触させた状態で実施される。

また、発泡粒子芯層部に対する上記マイクロ熱機械測定は、発泡粒子を略二等分する断面の中心部にプローブチップを下降させる以外は、発泡粒子被

覆層部に対する上記マイクロ熱機械測定と同様にして実施される。

[0087] 多層発泡粒子の被覆層部の最も低温側の変曲点温度が芯層部と比較して低下するのは、多層樹脂粒子を発泡させる際、芯層を構成する樹脂の融点を基準に発泡させるので、多層樹脂粒子の被覆層は、被覆層を構成する樹脂の融点よりも高い温度から急冷されることとなるから低融点結晶のスメチ力構造が多くなり、多層発泡粒子の被覆層部の融解開始温度が低下すると考えられる。

[0088] 発泡粒子の型内成形においては、発泡粒子相互の融着は発泡粒子表面同士で行われるため、発泡粒子の表面のみを上記のように熱分析することの意義は大きい。上記、発泡粒子の中心部と表面部を上記マイクロ熱機械測定することにより、測定対象物が多層発泡粒子であるか否か、或いは多層発泡粒子成形体であるか否かの目安となる。一方、発泡粒子表面のみの融解開始の傾向をDSC法で知ることは不可能と思われる。そして、それを可能にするのが前記 μ T Aである。また、 μ T Aで昇温速度を1秒当り10℃としているが、この速度は、実際の型内成形に際して発泡粒子を加熱する際の昇温速度に近いものであると考えられる（このような速い昇温速度はDSC法では困難である）。

[0089] 本発明の発泡粒子は、発泡粒子の形状が円筒状であるという構成を採用すると、発泡粒子成形体を成形する際に筒状の形状を崩さずに発泡粒子相互を融着させることができるので、空隙が高いポリプロピレン系樹脂発泡粒子成形体を得られる。

[0090] 本発明において用いる多層樹脂粒子の形状としては、例えば、円柱状、ラグビーボール状、球状、筒状などが挙げられる。かかる多層樹脂粒子を発泡して得られる発泡粒子は、発泡前の樹脂粒子形状に応じて円柱状、球状、ラグビーボール状、筒状となる。これらの形状の中では、筒状を選択すると空隙率の高い発泡粒子成形体を得ることができ、かかる発泡粒子成形体は透水性、吸音性に優れたものである。

[0091] 本発明において上記したポリプロピレン系樹脂発泡粒子の形状が筒状であ

るとは、円柱、楕円柱、角柱等の柱状発泡粒子の柱の上下方向を貫通する 1 または 2 以上の貫通孔を有する形状のもの（例えば、特開平 7-137063 号公報に記載の図 2 の（ア）乃至は（カ））のみならず、上記貫通孔を有する形状に加え、外表面の一部に羽根状の突起を有する中空状のもの（例えば、特開平 7-137063 号公報に記載の図 3 の（チ）乃至（ナ））や、上記貫通孔を有する形状に加え、一部に断裂部を有する形状のもの（例えば、特開平 7-137063 号公報に記載の図 2 の（ク））をも包含する。

[0092] 次に、本発明における多層樹脂粒子を製造する方法の一例について説明する。

[0093] まず、芯層を構成するための前記ポリプロピレン系樹脂と、必要に応じて配合される他の樹脂と添加剤とを一つの押出機に供給し、加熱し混練して芯層形成用の第一の熔融樹脂を形成する。同時に、被覆層を構成するための前記ポリプロピレン系樹脂と、必要に応じて配合される他の樹脂と添加剤とを他の押出機に供給し、加熱し混練して被覆層形成用の第二の熔融樹脂を形成する。

[0094] 次に、第一の熔融樹脂と第二の熔融樹脂とを共押出ダイに供給し、該ダイ内において、第二の熔融樹脂の流れが第一の熔融樹脂のストランド状の流れの周囲を覆うように、第一の熔融樹脂の流れと第二の熔融樹脂の流れとを合流させ、両者を積層させ、積層合流させた熔融樹脂を、ダイからストランド状に押出して冷却して所望の樹脂粒子の重量となるような大きさに切断することにより、多層樹脂粒子を製造することができる。

[0095] なお、多層樹脂粒子における被覆層の厚さの調整は、芯層の吐出量と被覆層の吐出量とのバランスの調整や、ストランド状の押出物を引き取る速度を調整することにより行うことができる。

[0096] 更には、被覆層の吐出量が芯層の吐出量に比べて非常に小さいため、ダイに設けられた押出ストランド孔全てに均等に配分させるため、第一の熔融樹脂に第二の熔融樹脂をできる限り均質に積層するための工夫が必要である。その為にはダイ内部の構造も重要であるが、被覆層となる第二の熔融樹脂の

MFRが、芯層となる第一の溶融樹脂のMFRよりも大きい方がより均質となるため、第二の溶融樹脂のMFR値が第一の溶融樹脂のMFR値と比べて同等以上であることが好ましい。

[0097] このように、ストランド状に共押出してから切断することが、被覆層が芯層に積層された多層樹脂粒子を得るのに好適である。但し、本発明においては、共押出アンダーウォーターカット方式で多層樹脂粒子を得る方法を採用してもよいし、共押出多層シートを裁断して多層樹脂粒子を得る方法を採用してもよい。

[0098] 多層樹脂粒子の表面積に対する被覆層の占める面積は、多層樹脂粒子を発泡させて得られた発泡粒子に優れた融着性を付与し、曲げ強度などに優れた発泡粒子成形体となる観点から表面積の40%以上を占めることが好ましく、50%以上がより好ましく、60%以上が特に好ましい。尚、多層樹脂粒子の表面における被覆層が線状、或いは網状等に被覆されていても構わない。この場合、発泡粒子被覆層部の厚みの平均値は、前述の通り、被覆層と芯層の重量比等より算出される値を採用することとする。

[0099] 次に、上記多層樹脂粒子を用いて、発泡粒子を得る方法の好ましい一例を説明する。

[0100] 本発明の構成からなる上記多層樹脂粒子を、発泡剤等と共にオートクレーブ等の密閉容器内において水やアルコール等の水性媒体に分散させ、攪拌下に芯層を形成するポリプロピレン系樹脂の軟化温度以上の温度に加熱し、多層樹脂粒子に発泡剤を含浸させる。次に、密閉容器内の圧力を発泡剤の蒸気圧以上の圧力に保持しながら、密閉容器内の水面下の一端を開放し、多層樹脂粒子と水性媒体とを同時に容器内よりも低圧の雰囲気下に放出して発泡させる（以下、「分散媒放出発泡方法」という）。通常、取り扱い上の観点から上記した水性媒体は水が好ましい。

[0101] 分散媒放出発泡方法においては、容器内で多層樹脂粒子が加熱された場合に多層樹脂粒子同士が容器内で互いに融着しないように、分散媒体中に分散剤を添加することが好ましい。そのような分散剤としては、多層樹脂粒子の

容器内での融着を防止するものであればよく、有機系、無機系を問わず使用可能であるが、取り扱いのし易さから微粒状無機物が好ましい。例えば、アムスナイト、カオリン、マイカ、クレー等の天然または合成粘土鉱物や、酸化アルミニウム、酸化チタン、塩基性炭酸マグネシウム、塩基性炭酸亜鉛、炭酸カルシウム、リン酸カルシウム、酸化鉄等が挙げられ、これらの1種または数種の組み合わせで使用してもよい。尚、分散剤は、通常多層樹脂粒子100重量部当り、0.001~5重量部程度使用される。

[0102] 更に、分散媒放出発泡法においては、分散剤の分散力を強化する分散強化剤（分散剤の添加量が少ない場合であっても、容器内における多層樹脂粒子同士の融着を防止する機能を有する）を分散媒体中に添加してもよい。このような分散強化剤としては、40℃の水100ccに対して少なくとも1mg以上溶解し得る無機化合物であって、該化合物の陰イオンまたは陽イオンの少なくとも一方が2価または3価の無機物質が好ましい。このような無機物質としては、例えば、塩化マグネシウム、硝酸マグネシウム、硫酸マグネシウム、塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム、硫酸アルミニウム、塩化鉄、硫化鉄、硝酸鉄等が例示される。見掛け密度が100g/L以上の低発泡の発泡粒子を製造する場合には、分散強化剤を使用することが好ましい。尚、分散強化剤は、通常多層樹脂粒子100重量部当り0.0001~1重量部程度の割合で分散媒体中に添加される。

[0103] 分散媒放出発泡方法において用いる発泡剤としては、例えば、プロパン、ブタン、ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素類、シクロブタン、シクロヘキサン等の環状脂肪族炭化水素類、クロロフロロメタン、トリフロロメタン、1,2-ジフロロエタン、1,1,1,2-テトラフロロエタン、メチルクロライド、エチルクロライド、メチレンクロライド等のハロゲン化炭化水素などの有機系物理発泡剤や、窒素、酸素、空気、二酸化炭素、水等のいわゆる無機系物理発泡剤が例示される。また、有機系発泡剤と無機系発泡剤を併用することもできる。上記した物理発泡剤を使用することは低い見掛け密度の発泡粒子が容易に得られる点から好ましい。上記物理発泡剤の中でも

、窒素、酸素、空気、二酸化炭素、水の群から選択される 1 または 2 以上の無機系物理発泡剤を主成分とするものが好適である。更に、これらの中でも発泡粒子の見掛け密度の安定性、環境負荷やコストなどを考慮すると、窒素や空気が好ましい。また、発泡剤として水を使用する場合は、多層樹脂粒子を密閉容器中に分散させるための分散媒体として使用する水をそのまま利用すればよい。

[0104] 分散媒放出発泡方法における物理発泡剤の容器内への充填量は、使用する発泡剤の種類と発泡温度と目的とする発泡粒子の見掛け密度に応じて適宜選択される。具体的には、例えば発泡剤として窒素を使用し、分散媒体として水を使用した場合、発泡開始直前の安定した状態にある密閉容器内の圧力、すなわち密閉容器内空間部の圧力（ゲージ圧）が、0.6～6 MPa（G）となるように選定することが好ましい。尚、一般的に、目的とする発泡粒子の見掛け密度が小さいほど上記容器内の空間部の圧力は高くすることが望ましく、目的とする発泡粒子の見掛け密度が大きいほど空間部の圧力は低くすることが望ましい。

[0105] 分散媒放出発泡方法における物理発泡剤の容器内への充填は、昇温開始と同時に充填しても、昇温途中に充填しても、発泡開始直前の安定した状態に充填してもよく、多層樹脂粒子に発泡剤が含浸していればいずれでも構わない。

[0106] 本発明において発泡剤を含浸させた多層樹脂粒子を加熱軟化し発泡させる方法としては、以上説明した分散媒放出発泡方法に限定されるものではなく、上記した発泡剤を用いて、例えば特開平 4-372630 号公報に記載されているように発泡剤を含浸させた発泡性多層樹脂粒子を加熱蒸気や、熱風等の加熱媒体により発泡させる方法でもよく、共押出発泡法により発泡粒子を得る方法でもよい。

[0107] 本発明の発泡粒子は、上記した方法により好ましく製造され、ポリプロピレン系樹脂から形成される芯層とポリプロピレン系樹脂から形成される被覆層とからなる多層樹脂粒子を発泡してなる発泡粒子であって、該発泡粒子は

、多層樹脂粒子の芯層が発泡してなる芯層部と多層樹脂粒子の被覆層が引き伸ばされてなる被覆層部とからなる。

[0108] 多層樹脂粒子の被覆層からなる発泡粒子の被覆層部は、実質的に非発泡の状態である。なお、非発泡の状態であるとは、任意に選んだ100個の発泡粒子において、発泡粒子1個につき1枚の被覆層部の断面写真（拡大倍率200倍）を撮影して（計100枚）、その内、被覆層部が発泡している断面写真が0～10枚、好ましくは0～5枚であることを指す。

[0109] 本発明の発泡粒子は、見掛け密度が $10\text{ g/L} \sim 500\text{ g/L}$ であることが好ましい。見掛け密度が 10 g/L 未満の場合は、発泡粒子が連続気泡率となり易く良好な発泡粒子成形体を得ることができない虞がある。一方、見掛け密度が 500 g/L を超える場合は、得られた発泡粒子成形体の密度が大きすぎて、断熱性、緩衝性、軽量性等の発泡体特有の物性が失われる虞がある。

[0110] 上記発泡粒子の見掛け密度（ g/L ）は、発泡粒子群の重量（ g ）をその見掛け体積（ L ）で除すことにより算出される。発泡粒子群の見掛け体積（ L ）は、 23°C 、大気圧下に48時間以上放置された発泡粒子群約 5 g を 23°C の水 100 cm^3 が収容されたメスシリンダー内の水に水没させたときの排除体積を読み取り、これをリットル単位に換算することにより求める。

[0111] 本発明の発泡粒子の基材樹脂は、架橋されていてもかまわないが、実質的に無架橋であることが好ましい。実質的に無架橋であるとは、沸騰キシレンに対する不溶分の割合が1重量%以下の場合をいう。

[0112] 本発明において発泡粒子の熱流束示差走査熱量測定によって得られるDSC曲線は、ポリプロピレン系樹脂に固有の吸熱曲線ピーク（固有ピーク）と、該吸熱曲線ピークよりも高温側の吸熱曲線ピーク（高温ピーク）とを少なくとも示し、且つ該高温側の吸熱曲線ピークの熱量が 5 J/g 以上、 40 J/g 以下であることが好ましく、更に $10\text{ J/g} \sim 40\text{ J/g}$ 、特に $15\text{ J/g} \sim 35\text{ J/g}$ あることが好ましい。かかる発泡粒子は、独立気泡率が高く、加熱成形に好適な発泡粒子である。

- [0113] 上記した高温ピークの熱量が小さすぎる場合は、発泡粒子を成形する際のスチーム圧力を低くできるものの、得られる発泡粒子成形体の圧縮強度、エネルギー吸収量などが低下する虞がある。一方、高温ピークの熱量が大きすぎる場合は、発泡粒子を成形するのに先立ち発泡粒子内に圧力を付与しなければならなかったり、成形サイクルが長くなったりする虞がある。
- [0114] また、高温ピークの熱量は全ての吸熱曲線ピークの熱量の合計に対して15%以上、更に20%以上、更に25%以上、特に30%以上が好ましい。また、その上限値は、70%以下、更に60%以下、特に50%以下が好ましい。
- [0115] また、本発明における発泡粒子の全ての吸熱曲線ピークの熱量の合計（全熱量）は、60～150 J/gであることが好ましい。該熱量が小さすぎる場合は、圧縮強度などの強度物性が低下する虞がある。一方、該熱量が大きすぎる場合は、成形する際の二次発泡性が悪く隙間の多い発泡粒子成形体となる虞がある。
- [0116] 被覆層を形成するポリプロピレン系樹脂については、芯層部を形成するポリプロピレン系樹脂が適正範囲の高温ピークを有する発泡条件において、被覆層部を形成するポリプロピレン系樹脂の高温ピークが存在しないか、或いは芯層部を形成するポリプロピレン系樹脂の高温ピークよりも熱量が小さいことが好ましい。被覆層を形成するポリプロピレン系樹脂と芯層を形成するポリプロピレン系樹脂との固有ピークである吸熱曲線ピークにおける高温側の部分が優先的に高温ピーク化すると考えられるので、その比率により、多層発泡粒子とした場合の被覆層部と芯層部の高温ピーク差を管理することが可能である。
- [0117] つまり、固有ピークの特定部分の熱量を比較することにより、ある特定の高温ピークの熱量の大小を予想できることとなる。本発明の低圧スチームによる成形の要件を満たすためには、芯層を形成するポリプロピレン系樹脂の融点を基準とし、被覆層を形成するポリプロピレン系樹脂における芯層を形成するポリプロピレン系樹脂の融点以上の部分熱量（ E_s ）と、芯層を形成

するポリプロピレン系樹脂における融点以上の部分熱量 (E_c) との比率 (E_s/E_c) が $0 \sim 0.70$ の範囲であることが好ましく、更に好ましくは $0 \sim 0.65$ 、特に好ましくは $0 \sim 0.60$ である。

[0118] 吸熱曲線ピークの全熱量と、高温ピークの熱量測定は、JIS K 7122 (1987年) に準拠する測定方法により次のように行う。

まず、発泡粒子 $2 \sim 10 \text{ mg}$ を採取し、熱流束示差走熱量計によって室温 ($10 \sim 40^\circ\text{C}$) から 220°C まで $10^\circ\text{C}/\text{分}$ で昇温して測定を行う。かかる測定により得られた1回目のDSC曲線の一例を図1に示す。

[0119] 図1のDSC曲線には、発泡粒子を構成するポリプロピレン系樹脂に由来する固有ピーク a と、高温ピーク b が現れ、高温ピーク b の熱量はそのピーク面積に相当するものであり、具体的には次のようにして求めることができる。

[0120] まず、DSC曲線上の 80°C に相当する点 α と、発泡粒子の融解終了温度 T に相当するDSC曲線上の点 β とを結ぶ直線 ($\alpha - \beta$) を引く。尚、上記融解終了温度 T は、高温ピーク b の高温側におけるDSC曲線と高温側ベースラインとの交点と対応する温度である。次に上記の固有ピーク a と高温ピーク b との間の谷部に当るDSC曲線上の点 γ からグラフの縦軸と平行な直線を引き、上記直線 ($\alpha - \beta$) と交わる点を σ とする。高温ピーク b の面積は、DSC曲線の高温ピーク b 部分の曲線と、線分 ($\sigma - \beta$) と、線分 ($\gamma - \sigma$) とによって囲まれる部分 (図1において斜線を付した部分) の面積であり、これが高温ピーク b の熱量に相当する。また、本明細書における全ての吸熱曲線ピークの熱量の合計は、図1のDSC曲線と直線 ($\alpha - \beta$) とによって囲まれる部分の面積にて表わされ、これが吸熱曲線ピークの全熱量に相当する。

[0121] 尚、高温ピーク b は、上記のようにして測定した第1回目のDSC曲線には認められるが、第2回目のDSC曲線には認められない。第2回目のDSC曲線には、図2に示すように、発泡粒子を構成するポリプロピレン系樹脂に固有の吸熱曲線ピーク (固有ピーク a) のみが認められる。なお、第2回

目のDSC曲線とは、熱流束示差走査熱量測定において、第1回目のDSC曲線を得た後、40℃まで10℃/分で降温して、再度220℃まで10℃/分で昇温してした際に得られるDSC曲線のことである。

[0122] 尚、発泡粒子の固有ピークと高温ピークを上記の通り熱流束示差走査熱量測定装置によって測定するに際しては、発泡粒子1個当りの重量が2mg未満の場合は、総重量が2～10mgとなるように複数個の発泡粒子を測定に使用すればよい。また発泡粒子1個当りの重量が2～10mgの場合には、発泡粒子1個をそのまま測定に使用すればよい。発泡粒子1個当りの重量が10mgを超える場合には、1個の発泡粒子を、重量が2～10mgとなるように複数個に切断し、切断した試料のうちの1個を測定に使用すればよい。但し、この切断試料は、1個の発泡粒子をカッターナイフ等を使用して切断されたものであるが、故意に発泡粒子の被覆層部が多く含まれるなど、発泡粒子全体における被覆層部と芯層部との割合が大きく変わるように試料を切り出して切断試料とすることは当然避けるべきである。切断試料の作成例としては発泡粒子1個当りの重量が18mgの場合には、任意の方向に向けた発泡粒子を垂直方向の真中より水平に切断すれば2個のほぼ同じ形状の約9mgの切断試料が得られ、各切断試料において、当初から有する発泡粒子の被覆層部と芯層部の割合は変わらない。このようにして得られた2個の切断試料の内の1個を上記の通り固定ピークと高温ピークの測定に使用すればよい。

[0123] 次に、本発明の発泡粒子における高温ピークの技術的な意味、及び高温ピークの熱量と本発明の構成との関係について説明する。

[0124] 高温ピークは、上記の通り第1回目のDSC曲線に現れることから、ポリプロピレン系樹脂の結晶構造に起因するものであり、この高温ピークの熱量の大小は、樹脂の融点と樹脂粒子を発泡させる際の温度との差に強く影響されることがわかっている。

[0125] また、一般的に発泡粒子を型内に充填してスチームで加熱成形する際に、発泡粒子相互が型内で良好に融着するために必要な最低の飽和スチーム圧力

（最低スチーム圧力という）が存在することがわかっている。尚、最低スチーム圧力に相当する温度を、最低融着温度という。

[0126] 上記高温ピークの熱量は、上記最低融着温度と密接な関係にあり、最低融着温度を決定する因子として作用することが知られている。また、同一のポリプロピレン系樹脂を用いた場合、高温ピーク熱量値が小さくなると最低融着温度が低くなるといった傾向がある。また、この高温ピークの熱量の値は発泡粒子の製造段階における発泡温度の高低の影響を強く受け、同一のポリプロピレン系樹脂を用いた場合、発泡温度が高くなると高温ピークの熱量の値が小さくなる傾向がある。

[0127] 高温ピークの熱量が小さい発泡粒子を用いて発泡粒子成形体を成形すると、最低融着温度は相対的に低くなる傾向があるものの、発泡粒子成形体の圧縮強度（剛性）等の強度物性等が相対的に低下する傾向がある。一方、高温ピーク熱量が大きい発泡粒子を用いて発泡粒子成形体を加熱成形すると、発泡粒子成形体の圧縮強度等の機械的物性等が相対的に高くなる傾向があるものの、最低融着温度が相対的に高くなり、上記のように発泡粒子成形体を製造する際に高いスチーム圧力を必要とするようになる。

[0128] 即ち、最も好ましい発泡粒子は、最低融着温度が低いにも拘らず、発泡粒子成形体の圧縮強度等の強度物性等が相対的に高いという、相反する性質を同時に有するものである。本発明の発泡粒子はかかる矛盾する性質を同時に満足できるものであって、強度物性等に優れるポリプロピレン系樹脂から形成された発泡粒子でありながらも、最低融着温度が効果的に低下されたものである。従って、本発明の発泡粒子を用いて発泡粒子成形体の加熱成形を行えば、圧縮強度等の機械的物性において優れた強度を有する成形体を従来の成形装置を用いて製造することができる。

[0129] 次に、本発明の発泡粒子の高温ピークの熱量を、前記した分散媒放出発泡法において調整する方法について説明する。即ち、発泡粒子は、上記したように、密閉容器内で水に多層樹脂粒子を発泡剤と共に分散させて加熱し、発泡剤を多層樹脂粒子に含浸させてから、低圧下に放出する方法により得るこ

とができる。

[0130] 分散媒放出発泡方法により前記の多層樹脂粒子を発泡させる場合、芯層を形成するポリプロピレン系樹脂の融点を基準として、加熱温度、加熱時間を後述するように設定すれば、高温ピークの熱量を大きくすることができ、得られた発泡粒子は圧縮強度等の強度物性等の優れたものとすることができる。

[0131] 分散媒放出発泡方法における高温ピークの具体的な調節方法としては、多層樹脂粒子を水性媒体に分散させて加熱する際に、芯層のポリプロピレン系樹脂の融解終了温度 (T_{ie}) 以上とならないように昇温し、当該樹脂の融点 (T_i) より 20°C 以上低い温度以上で、融解終了温度 (T_{ie}) 未満の範囲内の任意の温度 (T_a) で加熱を止めてその温度 (T_a) で十分な時間、好ましくは $10 \sim 60$ 分程度保持し、その後、融点 (T_i) より 15°C 低い温度から融解終了温度 (T_{ie}) $+ 10^{\circ}\text{C}$ の範囲の任意の温度 (T_b) に加熱し、その温度で止め、当該温度でさらに十分な時間、好ましくは $10 \sim 60$ 分程度、保持したのち、多層樹脂粒子を密閉容器内から低圧下に放出して発泡させることが好ましい。

[0132] 分散媒放出発泡方法において、温度 T_a 、 T_b 、及び保持時間を上記のように設定することが好ましいのは、発泡粒子の高温ピークの大小が、主として、発泡粒子を製造する際の樹脂粒子に対する上記温度 T_a と該温度における保持時間および上記温度 T_b と該温度における保持時間、ならびに昇温速度に依存するからである。

[0133] 一般的に、発泡粒子の上記高温ピークの熱量は、温度 T_a または T_b が上記温度範囲内において低い程、保持時間が長い程、大きくなる傾向を示す。通常、前記発泡工程における昇温速度は $0.5 \sim 5^{\circ}\text{C}/\text{分}$ が採用される。これらの点を考慮して予備実験を繰り返すことにより、所望の高温ピーク熱量を示す発泡粒子の製造条件を容易にかつ正確に知ることができる。

[0134] 尚、以上説明した樹脂粒子の発泡時の温度調整範囲は、発泡剤として無機系物理発泡剤を使用した場合の適切な温度範囲である。有機系物理発泡剤が

併用された場合には、その種類や使用量に応じてその適切な温度範囲は上記温度範囲よりもそれぞれ低温側にシフトする傾向がある。

[0135] 本発明の発泡粒子は、大気圧下で熟成した後に、必要に応じて内圧を高めてから、加熱成形することが発泡粒子相互の隙間が無い発泡粒子成形体を得ることができるので好ましく、また、得られる発泡粒子成形体の圧縮強度等の強度物性も向上するので好ましい。

[0136] 尚、発泡粒子の気泡内圧を高める場合には、密閉容器に発泡粒子を入れ、該容器内に加圧空気を供給した状態で適当な時間放置して発泡粒子内に加圧空気を浸透させればよい。かかる発泡粒子で製造される発泡粒子成形体の密度は目的によって任意に設定できるが、通常は $9 \text{ g/L} \sim 600 \text{ g/L}$ の範囲である。尚、発泡粒子成形体の密度は、該成形体から切り出した試験片の重量（g）を該試験片の外形寸法から求められる体積（L）で除すことにより算出される。

[0137] また、上記気泡内圧が高められた発泡粒子は、水蒸気や熱風を用いて加熱する工程、所謂、二段発泡工程によって、より高発泡倍率の発泡粒子とすることができる。かかる高倍率の発泡粒子を用いて型内成形を行うと、高発泡倍率の発泡粒子成形体を容易に得ることができる。

[0138] なお、発泡粒子成形体は、上記発泡粒子を必要に応じて内圧を高めてから、加熱及び冷却が可能であって、且つ開閉し密閉できる型内に充填し、飽和スチームを供給して型内で発泡粒子同士を加熱して膨張させて融着させ、次いで冷却して型から取り出すバッチ式の型内加熱成形法を採用して製造することが好ましい。

[0139] 該バッチ式の型内加熱成形法で使用される成形機としては、既に数多くの成形機が広く存在し、国によって多少異なるものの、その耐圧は、 0.45 MPa (G) 以下のものが多い。従って、発泡粒子同士を膨張させて融着させる際の飽和スチームの圧力は、 0.45 MPa (G) 以下であることが好ましく、 0.43 MPa (G) 以下であることがより好ましい。更に 0.40 MPa (G) 以下であることがエネルギーコスト削減の面からも特に好ましい。

[0140] 本発明の発泡粒子は、連続式成形法によって発泡粒子成形体とすることもできる。該連続式型内成形法においては、それ自体公知の成形装置、すなわち、発泡粒子供給用ホッパー、通路の上下に沿って連続的に移動する無端ベルトを備えた通路を有し、該通路は加熱領域、冷却領域備えた成形装置により、前記発泡粒子を必要に応じて内圧を高めてから、発泡粒子を通路内の上下に沿って連続的に移動するベルト間に連続的に供給し、飽和スチーム供給領域（加熱領域）を通過する際に発泡粒子同士を膨張融着させ、その後冷却領域を通過させて冷却して成形体とし、次いで得られた成形体を通路内から取り出し、適宜の長さに順次切断することにより発泡粒子成形体を得られる。そのような連続式型内成形法は、例えば特開平 9-104026 号公報、特開平 9-104027 号公報及び特開平 10-180888 号公報等に記載されている。

[0141] また、本発明の発泡粒子を用いて得られる発泡粒子成形体は、ASTM-D2856-70 の手順 C に基づき測定される連続気泡率が 40% 以下であることが好ましく、30% 以下であることがより好ましく、25% 以下であることが特に好ましい。連続気泡率が小さい成形体ほど、機械的強度に優れるものとなる。

[0142] 本発明の発泡粒子を用いて得られる発泡粒子成形体にはその表面の少なくとも一部に、表面装飾材を積層一体化することができる。そのようなラミネート複合タイプの型内発泡粒子成形体の製造方法は、例えば、米国特許第 5928776 号、米国特許第 6096417 号、米国特許第 6033770 号、米国特許第 5474841 号、ヨーロッパ特許第 477476 号、WO 98/34770 号、WO 98/00287 号、日本特許第 3092227 号等の各公報に詳細に記載されている。

[0143] 本発明によって得られる発泡粒子成形体中には、インサート材の全部または一部が埋設されるようにして該インサート材を複合一体化することができる。そのようなインサート複合タイプの型内発泡粒子成形体の製造方法は、例えば、米国特許第 6033770 号、米国特許第 5474841 号、特開

昭59-1277714号、日本特許第3092227号等の各公報に詳細に記載されている。

実施例

[0144] 以下に本発明について実施例および比較例を挙げて詳細に説明する。

[0145] 実施例、比較例、及び参考例において使用するポリプロピレン系樹脂の種類、示差走査熱量測定による樹脂の融解熱量（J/g）、引張弾性率（MPa）等を表1に示した。

[0146] [表1]

		融点	全融解熱量	引張弾性率	備考
		°C	J/g	MPa	
芯層樹脂	樹脂A1	154.3	97	1350	エチレン-プロピレンランダムコポリマー
	樹脂A2	153.8	86	1350	エチレン-プロピレンランダムコポリマー
	樹脂A3	165.6	120	1560	プロピレン単独重合体
	樹脂A4	153.5	93	1090	樹脂A1と樹脂Bの単純ブレンド(80対20重量比)
	樹脂A5	153.7	95	1160	樹脂A1と樹脂Bの単純ブレンド(90対10重量比)
	樹脂A6	154.1	93	1220	樹脂A1と樹脂Bの単純ブレンド(95対5重量比)
	樹脂A7	152.0	90	1110	樹脂A1と樹脂Jの単純ブレンド(80対20重量比)
	樹脂A8	153.3	95	1200	樹脂A1と樹脂Jの単純ブレンド(90対10重量比)
	樹脂A9	154.1	92	1190	樹脂A1と樹脂Jの単純ブレンド(95対5重量比)
	樹脂A10	154.2	99	1080	樹脂A1と樹脂Kの単純ブレンド(90対10重量比)
	樹脂J	134.2	100	940	エチレン-プロピレンランダムコポリマー メタロセン触媒重合
被覆層樹脂	樹脂K	132.8	104	700	エチレン-ブテン-プロピレンランダムターポリマー
	樹脂B	142.1	72	1150	エチレン-プロピレンランダムコポリマー
	樹脂C	131.5	60	620	エチレン-ブテン-プロピレンランダムターポリマー
	樹脂D	153.5	87	1200	樹脂A1と樹脂Bの単純ブレンド(50対50重量比)
	樹脂E	155.3	92	1250	樹脂A1と樹脂Bの単純ブレンド(70対30重量比)
	樹脂F	151.0	93	1200	樹脂A2と樹脂Bの単純ブレンド(60対40重量比)
	樹脂G	152.8	93	1250	樹脂A2と樹脂Bの単純ブレンド(80対20重量比)
	樹脂H	153.2	94	1300	樹脂A2と樹脂Bの単純ブレンド(90対10重量比)
	樹脂I	153.5	94	1300	樹脂A2と樹脂Bの単純ブレンド(95対5重量比)

[0147] 実施例1～18

表1に示すポリプロピレン系樹脂（樹脂A1～A10）（表2、表3、表4芯層樹脂（y））100重量部とホウ酸亜鉛粉末（気泡調整剤）0.10重量部を押出機に供給し、加熱溶融混練して芯層形成用の第一の溶融樹脂を形成した。同時に、表1に示すポリプロピレン系樹脂（樹脂B～樹脂G）（表2、表3、表4被覆層樹脂（x））を他の押出機に供給し、加熱溶融混練して被覆層形成用の第二の溶融樹脂を形成した。

- [0148] 次に、前記芯層形成用の第一の溶融樹脂と被覆層形成用の第二の溶融樹脂とを共押出ダイに供給し、該ダイ内において、第二の溶融樹脂が第一の溶融樹脂のストランドの周囲を覆うように、第一の溶融樹脂に第二の溶融樹脂を積層した。尚、第二の溶融樹脂の吐出量（ $\text{kg}/\text{時}$ ）（ $x\ b$ ）と第一の溶融樹脂の吐出量（ $\text{kg}/\text{時}$ ）（ $y\ a$ ）の比（ $x\ b/y\ a$ ）により、表2、表3中の被覆層の重量比率を算出した。
- [0149] 次に積層された溶融樹脂を、共押出ダイからストランド状に押出し、直径が約1mmであり、長さが直径の略1.8となるように切断して、1粒子当りの平均重量が1.8mgの多層樹脂粒子を得た。
- [0150] 前記多層樹脂粒子を用いて下記により発泡粒子を製造した。
- 5リットルのオートクレーブに、前記多層樹脂粒子を100重量部（1000g）、水300重量部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム（界面活性剤）0.05重量部とカオリン（分散剤）0.3重量部、表2、表3に示す炭酸ガス（発泡剤）を添加し、攪拌しながら表2、表3に示す発泡温度よりも5℃低い温度まで昇温し、その温度で15分間保持した。次いで、発泡温度まで昇温して同温度で15分間保持した。次いで、オートクレーブの一端を開放してオートクレーブ内容物を大気圧下に放出して発泡粒子を得た。なお、実施例11においては高温ピーク熱量を大きくする為に、発泡前の保持時間と発泡温度とを調整した。
- [0151] 尚、多層樹脂粒子をオートクレーブから放出する間、オートクレーブ内の圧力が放出直前のオートクレーブ内の圧力が保たれるように、オートクレーブ内に炭酸ガスを供給しながら放出を行った。
- [0152] 得られた発泡粒子を水洗し、遠心分離機にかけてから、24時間大気圧下に放置して養生した後、発泡粒子の見掛け密度、高温ピーク熱量を測定し、結果を表2、表3及び表4に示す。
- [0153] 尚、発泡粒子群の見掛け密度（ g/L ）、発泡粒子の高温ピーク熱量（ J/g ）及び平均気泡径の測定は、前記した方法に従って行った。
- [0154] 発泡粒子の被覆層部の状態を観察する為に、被覆層に着色剤を添加して着

色した多層樹脂粒子を作製し、実施例 1～18と同様に発泡させて発泡粒子を顕微鏡で観察したところ、着色された被覆層に相当する部分（発泡粒子の被覆部）は発泡していなかった。また、被覆層樹脂の被覆の様子も観察し、結果を表 2、表 3 及び表 4 に示す。

[0155] 実施例 1～10 及び 12～18 で得られた発泡粒子を用いて下記により発泡粒子成形体を成形した。

成形機として 0.48 MPa (G) の飽和スチーム圧力に耐えうる小スケールの成形機を用いて、250 mm×200 mm×50 mm の成形空間を持つ金型内に、金型を完全に閉鎖せずに隙間（約 5 mm）をあけた状態で充填し、次いで完全に型締めし、スチーム圧力で金型内の空気を排気した後に表 2、表 3、表 4 に示す圧力のスチーム圧力を金型内に供給することによって加熱成形した。加熱成形後、金型内の成形体の面圧が 0.039 MPa (G) となるまで水冷した後、成形体を金型から取り出し、80℃で 24 時間養生した後、室温まで冷却して発泡粒子成形体を得た。

[0156] また、実施例 11 で得られた発泡粒子に 0.30 MPa (G) の内圧付与した後、下記の通り発泡粒子成形体を成形した。前記と同様な 0.48 MPa (G) の飽和スチーム圧力に耐えうる小スケールの成形機を用いて、250 mm×200 mm×50 mm の成形空間を持つ金型内に、金型を完全に閉鎖せずに隙間（約 5 mm）をあけた状態で充填し、次いで完全に型締めし、スチーム圧力で金型内の空気を排気した後に表 3 に示す圧力のスチーム圧力を金型内に供給することによって加熱成形した。加熱成形後、金型内の成形体の面圧が 0.039 MPa (G) となるまで水冷した後、成形体を金型から取り出し、80℃で 24 時間養生した後、室温まで冷却して発泡粒子成形体を得た。

[0157] 表 2、表 3 及び表 4 に本実施例における良品が得られる加熱成形時のスチーム圧力（成形最低蒸気圧）を示した。

[0158]

[表2]

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
芯層樹脂:y	—	樹脂A1	樹脂A1	樹脂A1	樹脂A1	樹脂A1	樹脂A1
芯層融点以上範囲の芯層樹脂の 部分熱量(Ec)	J/g	26.4	26.4	26.4	26.4	26.4	26.4
被覆層樹脂:x	—	樹脂B	樹脂B	樹脂B	樹脂B	樹脂B	樹脂C
芯層樹脂融点以上範囲の被覆層樹脂の 部分熱量(Es)と芯層融点以上範囲の芯 層樹脂の部分熱量(Ec)の比(Es/Ec)	—	0	0	0	0	0	0
被覆層形成用の第二の熔融樹脂比率 (xb/ya)	—	0.003	0.005	0.010	0.030	0.030 * 2) 0.010 + 0.050 * 1)	0.010
多層樹脂粒子の被覆層厚み	μm	1.68	2.81	5.61	16.8	5.61 + 2 8.1 * 1)	5.61
粒子重量	mg	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
炭酸ガス(発泡剤)	重量部	4.0	4.0	4.0	4.0	—	4.0
発泡温度	°C	160.8	160.8	160.5	160.5	—	160.5
高温ピーク熱量	J/g	23	24	27	24	25.1 * 2)	27
多層樹脂粒子見掛け密度	g/L	82	81	67	65	67	67
発泡粒子L/D	—	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
発泡粒子の被覆層厚み	μm	0.21	0.35	0.62	1.81	1.82 * 2) (0.60 + 3.04) * 1)	0.62
表面被覆状態 * 3)	—	部分被覆	部分被覆	円周部 完全被覆	円周部 完全被覆	円周部 完全被覆	円周部 完全被覆
成形時の内圧	MPa(G)	0	0	0	0	0	0
成形最低蒸気圧	MPa(G)	0.42	0.40	0.40	0.40	0.38	0.40
成形体密度(A)	g/L	54.2	56.8	47.0	42.9	45.2	52.1
発泡粒子成形体外観 * 4)	—	○	○	○	○	○	○
芯層部マイクロ熱機械測定 (Td)	°C	159	159	159	159	測定せず ^g	159
被覆層部マイクロ熱機械測定 (Tca) * 5)	°C	154	136	141	136	測定せず ^g	132
50%歪時の圧縮応力値(B)	kPa	650	677	541	474	500	607
50%歪時の圧縮応力値の (9)式 判定 * 6)	—	○	○	○	○	○	○

[0159]

[表3]

		実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11
芯層樹脂-y	—	樹脂A1	樹脂A2	樹脂A1	樹脂A2	樹脂A3
芯層融点以上範囲の芯層樹脂の部分熱量 (Ec)	J/g	26.4	22.3	26.4	22.3	34.5
被覆層樹脂-x	—	樹脂D	樹脂F	樹脂E	樹脂G	樹脂B
芯層樹脂融点以上範囲の被覆層樹脂の部分熱量 (Es)と芯層融点以上範囲の芯層樹脂の部分熱量 (Ec)の比 (Es/Ec)	—	0.28	0.36	0.45	0.65	0
被覆層形成用の第二の溶融樹脂比率 (xb/ya)	—	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010
多層樹脂粒子の被覆層厚み	μm	5.61	5.61	5.61	5.61	5.61
粒子重量	mg	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
炭酸ガス(発泡剤)	重量部	4.0	4.0	4.0	3.5	4.0
発泡温度	℃	160.9	160.5	160.6	160.8	167.0
高温ピーク熱量	J/g	23	24	25	25	48
多層樹脂粒子見掛け密度	g/L	72	66	66	69	70
発泡粒子L/D	—	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
発泡粒子の被覆層厚み	μm	0.65	0.61	0.61	0.63	0.64
表面被覆状態 *3)	—	円周部 完全被覆	円周部 完全被覆	円周部 完全被覆	円周部 完全被覆	円周部 完全被覆
成形時の内圧	MPa(G)	0	0	0	0	0.30
成形最低蒸気圧	MPa(G)	0.38	0.40	0.42	0.42	0.43
成形体密度(A)	g/L	51.7	44.7	51.3	49.4	45.0
発泡粒子成形体外観 *4)	—	○	○	○	○	△
芯層部マイクロ熱機械測定 (Td)	℃	159	159	159	159	169
被覆層部マイクロ熱機械測定 (Tca) *5)	℃	144	144	143	146	136
50%歪時の圧縮応力値(B)	kPa	600	503	603	577	530
50%歪時の圧縮応力値の (9)式 判定 *6)	—	○	○	○	○	○

[0160] [表4]

		実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18
芯層樹脂-y	—	樹脂A4	樹脂A5	樹脂A6	樹脂A7	樹脂A8	樹脂A9	樹脂A10
芯層融点以上範囲の芯層樹脂の部分熱量 (Ec)	J/g	18.6	21.1	21.2	23.0	21.7	20.4	16.4
被覆層樹脂-x	—	樹脂B	樹脂B	樹脂B	樹脂B	樹脂B	樹脂B	樹脂B
芯層樹脂融点以上範囲の被覆層樹脂の部分熱量 (Es)と芯層融点以上範囲の芯層樹脂の部分熱量 (Ec)の比 (Es/Ec)	—	0	0	0	0	0	0	0
被覆層形成用の第二の溶融樹脂比率 (xb/ya)	—	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010
多層樹脂粒子の被覆層厚み	μm	5.61	5.61	5.61	5.61	5.61	5.61	5.61
粒子重量	mg	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
炭酸ガス(発泡剤)	重量部	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
発泡温度	℃	159.8	160.5	160.0	159.9	159.9	159.5	160.4
高温ピーク熱量	J/g	23	25	20	25	22	24	22
多層樹脂粒子見掛け密度	g/L	73	76	67	70	76	67	66
発泡粒子L/D	—	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
発泡粒子の被覆層厚み	μm	0.65	0.67	0.62	0.64	0.67	0.62	0.62
表面被覆状態 *3)	—	円周部 完全被覆	円周部 完全被覆	円周部 完全被覆	円周部 完全被覆	円周部 完全被覆	円周部 完全被覆	円周部 完全被覆
成形時の内圧	MPa(G)	0	0	0	0	0	0	0
成形最低蒸気圧	MPa(G)	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36
成形体密度(A)	g/L	51.3	53.4	46.0	52.9	48.5	45.9	47.0
発泡粒子成形体外観 *4)	—	○	○	○	○	○	○	○
芯層部マイクロ熱機械測定 (Td)	℃	156	159	159	157	159	159	157
被覆層部マイクロ熱機械測定 (Tca) *5)	℃	136	136	136	136	136	136	136
50%歪時の圧縮応力値(B)	kPa	581	638	520	618	561	522	534
50%歪時の圧縮応力値の (9)式 判定 *6)	—	○	○	○	○	○	○	○

[0161] 上記表 2、表 3 及び表 4 において、

* 1) 被覆層比率 5 重量%発泡粒子を 50 重量%、被覆層比率 1 重量%発泡粒子を 50 重量%で混合。

* 2) 2 種類の発泡粒子の平均値。

* 3) 被覆層樹脂を着色し、発泡粒子の表面を光学顕微鏡で観察した表面状態。

* 4) 発泡粒子 100 個面積中の発泡粒子間の窪みの数。 発泡粒子間の窪み 50 箇所以上：△、 50 箇所未満：○

* 5) 発泡粒子成形体表面 100 箇所測定のコ、低温側の変曲点の温度の温度が低い箇所から 50 箇所分の温度の平均値。

* 6) 式 (9) を満足する場合の判定：○、満足しない場合の判定：×

[0162] 実施例 1 ～ 18 において得られた発泡粒子成形体の圧縮強度、見掛け密度、発泡粒子成形体を構成している発泡粒子の被覆層部および芯層部の μ T A 測定結果等を表 2、表 3、表 4 に示した。

[0163] 表 2、表 3 及び表 4 に示すとおり、実施例 1、9、10 において加熱成形条件のスチーム圧力（成形最低蒸気圧）は、0.42 MPa（G）であり、更に実施例 2 ～ 8 において加熱成形条件のスチーム圧力は、0.40 MPa（G）以下であった。特に実施例 5、7 においては加熱条件のスチーム圧は 0.38 MPa（G）、実施例 12 ～ 18 においては加熱成形条件のスチーム圧力は 0.36 MPa（G）であった。このことから実施例にて得られた発泡粒子は大部分が高融点のポリプロピレン系樹脂であっても低圧で型内成形可能な発泡粒子であることがわかる。

[0164] また、実施例 11 の発泡粒子は、型内成形時のスチーム圧力（成形最低蒸気圧）が 0.43 MPa（G）となったが、高温ピーク熱量が大きいことにより特に圧縮強度に優れた発泡粒子成形体であった。

[0165] また、実施例 1 ～ 18 にて得られた発泡粒子成形体は、発泡粒子の融着率が 50%以上のもので発泡粒子相互の融着性に優れるものであった。

[0166] 発泡粒子成形体の圧縮応力の測定、発泡粒子成形体の見掛け密度（A）の

測定及び発泡粒子成形体を構成している発泡粒子の被覆層部および芯層部のマイクロ熱機械測定による変曲点の温度は前記した方法に従って行った。

[0167] 実施例 1 の多層発泡粒子は、発泡粒子の円周部の全面が被覆層により被覆されておらず、部分的に被覆された部分被覆の発泡粒子であった。当該多層発泡粒子から得られた発泡粒子成形体は、実施例 2 ～ 4 の発泡粒子成形体よりも、変曲点平均温度 (T_{ca}) が高くなる傾向は見られるものの、式 (10) を満足し、且つ、外観が良好で、発泡粒子成形体の 50% 圧縮時の圧縮応力値は式 (9) を満足する圧縮強度を有していた。

[0168] 実施例 2 の多層発泡粒子は、被覆層の被覆状態は粒子の円周部全面ではなく、部分被覆ではあるものの、当該多層発泡粒子から得られた発泡粒子成形体は、その変曲点平均温度 (T_{ca}) は式 (10) を満足し、実施例 4 の円周部が全面被覆された発泡粒子と同等であり、且つ、外観が良好で、発泡粒子成形体の 50% 圧縮時の圧縮応力値は式 (9) を満足する圧縮強度を有していた。

[0169] 実施例 3、4 の多層発泡粒子は、被覆状態は被覆層樹脂が粒子の円周部全面を被覆しており、その成形スチーム圧力は 0.40 MPa であり、実施例 2 ～ 4 は同等の成形スチーム圧力であった。

また、変曲点平均温度 (T_{ca}) は式 (10) を満足し、且つ、外観が良好で、発泡粒子成形体の 50% 圧縮時の圧縮応力値は式 (9) を満足する圧縮強度を有していた。

[0170] 実施例 5 では被覆層樹脂厚みの平均値が 0.60 μm の多層発泡粒子と 3.04 μm の多層発泡粒子を 50 重量% ずつ混合し、成形を実施した。

被覆層厚みの平均は実施例 4 のものと近い値となるが、成形スチーム圧力は実施例 4 よりも若干低い値であった。また、変曲点平均温度 (T_{ca}) は式 (10) を満足し、且つ、外観が良好で、発泡粒子成形体の 50% 圧縮時の圧縮応力値は式 (9) を満足する圧縮強度を有していた。

[0171] 実施例 6 の多層発泡粒子は、被覆層樹脂厚みの平均値が、実施例 3 のものとほぼ同じ 0.62 μm であるが、被覆層の原料として使用したポリプロピ

レン系樹脂が実施例 3 よりも低融点で、引張弾性率 620 MPa のポリプロピレン系樹脂であり、成形スチーム圧力は 0.40 MPa (G) であった。また、変曲点平均温度 (T_{ca}) は式 (10) を満足し、且つ、外観が良好で、発泡粒子成形体の 50% 圧縮時の圧縮応力値は式 (9) を満足する圧縮強度を有していた。

[0172] 実施例 7 の多層発泡粒子は、被覆層樹脂厚みの平均値が $0.65\text{ }\mu\text{m}$ であり、被覆層の原料として使用したポリプロピレン系樹脂の融点は 153.5°C であり、芯層の原料として使用したポリプロピレン系樹脂の融点に対して $+0.8^{\circ}\text{C}$ であった。一方、 E_s/E_c は 0.28 であり、式 (2) を満足するものである。成形スチーム圧力は 0.38 MPa (G) であった。

また、変曲点平均温度 (T_{ca}) は式 (10) を満足し、且つ、外観が良好で、発泡粒子成形体の 50% 圧縮時の圧縮応力値は式 (9) を満足する圧縮強度を有していた。

[0173] 実施例 8 の多層発泡粒子は、被覆層樹脂厚みの平均値が実施例 3、6 のものとほぼ同じ $0.61\text{ }\mu\text{m}$ であるが、被覆層の原料として使用したポリプロピレン系樹脂の融点は 151.0°C であり、芯層の原料として使用したポリプロピレン系樹脂の融点に対して -2.8°C であった。一方、 E_s/E_c は 0.36 であり、式 (2) を満足するものである。成形スチーム圧力は 0.40 MPa (G) であった。

また、変曲点平均温度 (T_{ca}) は式 (10) を満足し、且つ、外観が良好で、発泡粒子成形体の 50% 圧縮時の圧縮応力値は式 (9) を満足する圧縮強度を有していた。

[0174] 実施例 9 の多層発泡粒子は、被覆層樹脂厚みの平均値が実施例 3、6 のものとほぼ同じ $0.61\text{ }\mu\text{m}$ であるが、被覆層の原料として使用したポリプロピレン系樹脂の融点は 155.3°C であり、芯層の原料として使用したポリプロピレン系樹脂の融点に対して $+1.0^{\circ}\text{C}$ であった。一方、 E_s/E_c は 0.45 であり、式 (2) を満足するものである。成形スチーム圧力は 0.42 MPa (G) であった。

また、変曲点平均温度 (T_{ca}) は式 (10) を満足し、且つ、発泡粒子成形体の 50% 圧縮時の圧縮応力値は式 (9) を満足する圧縮強度を有していた。

- [0175] 実施例 10 の多層発泡粒子は、被覆層樹脂厚みの平均値が $0.63 \mu m$ であり、被覆層の原料として使用したポリプロピレン系樹脂の融点は $152.8^{\circ}C$ であり、芯層の原料として使用したポリプロピレン系樹脂の融点に対して $-1.0^{\circ}C$ であった。一方、 E_s/E_c は 0.65 であり、式 (2) を満足するものである。成形スチーム圧力は $0.42 MPa (G)$ であった。

また、変曲点平均温度 (T_{ca}) は式 (10) を満足し、且つ、外観が良好で、発泡粒子成形体の 50% 圧縮時の圧縮応力値は式 (9) を満足する圧縮強度を有していた。

- [0176] 実施例 11 の多層発泡粒子は、多層樹脂粒子の芯層のプロピレン系樹脂に引張弾性率が特に高いものを使用し、更に得られた発泡粒子の高温ピーク熱量が $48 J/g$ であるため、二次発泡性が劣るものとなったが、発泡粒子に内圧を付与して二次発泡力を補い、加圧成形を行った結果、外観は発泡粒子間の窪みが多いものであったが、発泡粒子成形体を得た。得られた成形体は、特に優れた圧縮強度を示すものであった。

- [0177] 実施例 12 ~ 18 は、芯層樹脂に、芯層を形成する主たるポリプロピレン系樹脂よりも低融点のプロピレン系樹脂を配合した例である。実施例 12、15 は主たる高融点の樹脂と低融点の樹脂との比 (重量比) が $80:20$ 、実施例 13、16、18 は $90:10$ 、実施例 14、17 は $95:5$ である。いずれの実施例も成形時のスチーム圧が $0.36 MPa (G)$ と低いものであった。変曲点平均温度 (T_{ca}) は式 (10) を満足し、且つ、外観が良好で、発泡粒子成形体の 50% 圧縮時の圧縮応力値は式 (9) を満足する圧縮強度を有していた。

- [0178] 比較例 1 ~ 6、参考例 1 ~ 3

表 1 に示したポリプロピレン系樹脂を使用し樹脂粒子を得た。比較例 1、比較例 5 及び 6、参考例 1 ~ 3 は被覆層がない従来の単層発泡粒子とした。

参考例 2、3 は芯層樹脂に、芯層を形成する主たるポリプロピレン系樹脂よりも低融点のポリプロピレン系樹脂を配合した。比較例 2～4 は多層樹脂粒子とした。なお、比較例 2～4 は芯層および被覆層の基材樹脂を変更すると共に、被覆層形成用樹脂比率を変更した以外は、実施例 1 と同様に多層樹脂粒子を作製した。

[0179] 前記、参考例 1～3 および比較例 1～6 においては、単層、または多層樹脂粒子を用いて、炭酸ガスの添加量、発泡温度等は実施例 1 と同様にし、発泡粒子を製造した。

得られた発泡粒子を、実施例と同様に、発泡粒子を水洗し遠心分離機にかけてから、2 4 時間大気圧下に放置して養生した後、発泡粒子の見掛け密度、高温ビーク熱量等を測定し、結果を表 5、表 6 に示した。

[0180] [表5]

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
芯層樹脂 y	樹脂A1	樹脂A1	樹脂A2	樹脂A2	樹脂A4	樹脂A7
芯層融点以上範囲の芯層樹脂の部分熱量 (E _c)	26.4	26.4	22.3	22.3	18.6	23.0
被覆層樹脂 x	—	樹脂B	樹脂H	樹脂I	—	—
芯層樹脂融点以上範囲の被覆層樹脂の部分熱量 (E _s)と芯層融点以上範囲の芯層樹脂の部分熱量 (E _c)の比 (E _s /E _c)	0	0	0.77	0.86	0	0
被覆層形成用の第二の溶融樹脂比率 (x _b /y _a)	0	0.050	0.010	0.010	0	0
多層樹脂粒子の被覆層厚み	μm	28.1	5.61	5.61	0	0
粒子重量	mg	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
炭酸ガス(発泡剤)重量部	4.0	4.0	3.5	3.6	4.0	4.0
発泡温度	℃	160.7	160.7	160.8	160.8	159.9
高温ビーク熱量	J/g	22	23	26	25	25
多層樹脂粒子見掛け密度	g/L	64	68	78	77	73
発泡粒子 L/D	—	1.0	1.0	1.0	1.1	1.0
発泡粒子の被覆層部厚み	μm	0	3.12	0.68	0.67	0
表面被覆状態 * 3)	無	円周部完全被覆	円周部完全被覆	円周部完全被覆	無	無
成形時の内圧	MPa(G)	0	0	0	0	0
成形最低蒸気圧	MPa(G)	0.50	0.38	0.44	0.46	0.50
成形体密度 (A)	g/L	42.0	43.3	52.9	53.9	47.0
発泡粒子成形体外観 * 4)	—	○	○	○	○	○
芯層部マイクログラ熱機械測定 (T _d)	℃	159	159	159	159	156
被覆層部マイクログラ熱機械測定 (T _{ca}) * 5)	℃	159	125	153	153	156
50%歪時の圧縮応力値 (B)	kPa	471	467	643	658	541
50%歪時の圧縮応力値の (g) 式 判定 * 6)	—	○	x	○	○	○

[0181]

[表6]

		参考例 1	参考例 2	参考例 3
芯層樹脂 y	—	樹脂 A1	樹脂 A4	樹脂 A7
芯層融点以上範囲の芯層樹脂の部分熱量 (Ec)	J/g	26.4	18.6	23.0
被覆層樹脂 x	—	—	—	—
芯層樹脂融点以上範囲の被覆層樹脂の部分熱量 (Es) と芯層融点以上範囲の芯層樹脂の部分熱量 (Ec) の比 (Es/Ec)	—	0	0	0
被覆層形成用の第二の溶融樹脂比率 (xb/ya)	—	0	0	0
多層樹脂粒子の被覆層厚み	μm	0	0	0
粒子重量	mg	1.8	1.8	1.8
炭酸ガス (発泡剤)	重量部	4.0	4.0	4.0
発泡温度	℃	160.7	159.8	159.9
高温ビーク熱量	J/g	22	23	25
多層樹脂粒子見掛け密度	g/L	64	73	70
発泡粒子 L/D	—	1.0	1.0	1.0
発泡粒子の被覆層部厚み	μm	0	0	0
表面被覆状態 *3)	—	無	無	無
成形時の内圧	MPa (G)	0	0	0
成形最低蒸気圧	MPa (G)	0.42	0.42	0.42
成形体密度 (A)	g/L	成形できず	成形できず	成形できず
発泡粒子成形体外観 *4)	—	—	—	—
芯層部マイクロ熱機械測定 (Td)	℃	159	156	157
被覆層部マイクロ熱機械測定 (Tca) *5)	℃	159	156	157
50%歪時の圧縮応力値 (B)	kPa	測定できず	測定できず	測定できず
50%歪時の圧縮応力値の (9) 式 判定 *6)	—	x	x	x

[0182] 参考例 1 ～ 3 の発泡粒子を用い実施例 1 と同様の加熱成形を行った。その結果、参考例では、成形後、金型を開放した際に発泡粒子相互が融着しておらず発泡粒子成形体は得られなかった。

[0183] 比較例 1 は、参考例 1 と同様の発泡粒子を用い、成形蒸気圧を変更した以外は、参考例 1 と同様に加熱成形を行った例である。その結果、比較例 1 では、成形最低蒸気圧を 0.50MPa (G) であれば、発泡粒子成形体を得ることができた。なお、比較例 1 の発泡粒子から得られた成形体は、変曲点平均温度 (Tca) が式 (10) を満たすことができないものであった。

[0184] 比較例 2 ～ 6 では、実施例 1 と同様にして加熱成形を行い発泡粒子成形体を得た。

比較例 2 の発泡粒子は、被覆層樹脂厚みの平均値が 3.12 μm と、実施例 3 の発泡粒子をよりも厚いものである。型内成形時の成形スチム圧は 0

、 38 MPa (G) と低く、且つ、変曲点平均温度 (T_{ca}) は式 (10) を満足しているものの、発泡粒子成形体の50%圧縮時の圧縮応力値は式 (9) を満足することができず、圧縮強度が不足していた。

[0185] 比較例3の多層発泡粒子は、被覆層樹脂厚みの平均値が $0.68\text{ }\mu\text{m}$ であり、被覆層の原料として使用したポリプロピレン系樹脂の融点は 153.2°C であり、芯層の原料として使用したポリプロピレン系樹脂の融点に対して -0.6°C であった。一方、 E_s/E_c は 0.77 であり、式 (2) を満足していない。成形スチーム圧力が 0.44 MPa (G) で発泡粒子成形体を得られたが、該スチーム圧力が同等の実施例の発泡粒子と比較して高いものであった。また、変曲点平均温度 (T_{ca}) は式 (10) を満足していなかった。一方、外観が良好で、発泡粒子成形体の50%圧縮時の圧縮応力値は式 (9) を満足する圧縮強度を有していた。

[0186] 比較例4の多層発泡粒子は、被覆層樹脂厚みの平均値が $0.67\text{ }\mu\text{m}$ であり、被覆層の原料として使用したポリプロピレン系樹脂の融点は 153.5°C であり、芯層の原料として使用したポリプロピレン系樹脂の融点に対して -0.3°C であった。一方、 E_s/E_c は 0.86 であり、式 (2) を満足していない。成形スチーム圧力が 0.44 MPa (G) で発泡粒子成形体を得られたが、該スチーム圧力が同等の実施例の発泡粒子と比較して高いものであった。また、変曲点平均温度 (T_{ca}) は式 (10) を満足していなかった。一方、外観が良好で、発泡粒子成形体の50%圧縮時の圧縮応力値は式 (9) を満足する圧縮強度を有していた。

産業上の利用可能性

[0187] 本発明に係るポリプロピレン系樹脂発泡粒子は、従来のポリプロピレン系樹脂発泡粒子の加熱成形に必要とされるスチーム圧力よりも低いスチーム圧力で加熱成形が可能であり、発泡粒子の高温ピークの熱量を大きく設定したり、加圧成形方を採用することなく、十分な剛性を有し、耐熱性にも優れた発泡粒子成形体を得ることができる。本発明の発泡粒子は、自動車のバンパー等のエネルギー吸収材として好適な、優れたエネルギー吸収量、圧縮強度

を示す発泡粒子成形体を提供することができる。

符号の説明

[0188]	a	D S C 吸熱曲線ピークにおける固有ピーク
	b	D S C 吸熱曲線ピークにおける高温ピーク
	α	D S C 曲線上の 80 °C に相当する点
	β	融解終了点
	γ	D S C 吸熱曲線ピークの固有ピーク a と高温ピーク b の谷部
	δ	谷部と縦軸に平行な直線とベースライン $\alpha - \beta$ とのの交点
	T	1 回目の D S C 吸熱曲線における融解終了温度
	T _m	融点
	T _e	融解終了温度
	B L	ベースライン

請求の範囲

- [請求項1] ポリプロピレン系樹脂から形成される芯層と、前記芯層を形成するポリプロピレン系樹脂とは異なるポリプロピレン系樹脂から形成される被覆層とからなる多層樹脂粒子を発泡してなり、前記芯層を形成するポリプロピレン系樹脂からなる単層樹脂粒子を発泡してなる対応する単層発泡粒子の成形スチーム圧力よりも低いスチーム圧力で成形可能な多層樹脂発泡粒子において、
- 前記多層樹脂粒子における被覆層と芯層との樹脂重量比率（被覆層樹脂の重量／芯層樹脂の重量）が0.001以上0.040以下であり、発泡粒子の被覆層部の厚みの平均値が0.1 μm 以上、3.0 μm 以下であることを特徴とするポリプロピレン系樹脂発泡粒子。
- [請求項2] 前記多層樹脂粒子における芯層を形成するポリプロピレン系樹脂の引張弾性率が1000MPa以上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粒子。
- [請求項3] 前記多層樹脂粒子における芯層を形成するポリプロピレン系樹脂の引張弾性率が1200MPa以上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粒子。
- [請求項4] 前記多層樹脂粒子の被覆層を形成するポリプロピレン系樹脂の融点、芯層を形成するポリプロピレン系樹脂の融点より低い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粒子。
- [請求項5] 前記多層樹脂粒子の被覆層を形成するポリプロピレン系樹脂の融解開始温度が、芯層を形成するポリプロピレン系樹脂の融解開始温度より低い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粒子。
- [請求項6] 前記多層樹脂粒子の被覆層を形成するポリプロピレン系樹脂の融解熱量が、芯層を形成するポリプロピレン系樹脂の融解熱量よりも小さい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粒子。
- [請求項7] 前記多層樹脂粒子の芯層を形成するポリプロピレン系樹脂の引張降

伏強さが少なくとも 3.1 MPa であることを特徴とする請求項 1 記載のポリプロピレン系樹脂発泡粒子。

[請求項 8] 前記多層樹脂粒子の芯層を形成するポリプロピレン系樹脂が、プロピレン単独重合体、及びプロピレン成分単位を 60 モル%以上含有するプロピレンと他のモノマーとの共重合体から選択される 1 または 2 以上の混合物であることを特徴とする請求項 1 記載のポリプロピレン系樹脂発泡粒子。

[請求項 9] ポリプロピレン系樹脂発泡粒子の熱流束示差走査熱量測定によって得られる DSC 吸熱曲線は、ポリプロピレン系樹脂に固有の吸熱曲線ピークと、該吸熱曲線ピークよりも高温側の吸熱曲線ピークを示し、且つ該高温側の吸熱曲線ピークの熱量が 5 J/g 以上、40 J/g 以下であることを特徴とする請求項 1 記載のポリプロピレン系樹脂発泡粒子。

[請求項 10] ポリプロピレン系樹脂発泡粒子の熱流束示差走査熱量測定によって得られる DSC 吸熱曲線は、ポリプロピレン系樹脂に固有の吸熱曲線ピークと、該吸熱曲線ピークよりも高温側の吸熱曲線ピークを示し、高温側の吸熱曲線ピークの熱量は全ての吸熱曲線ピークの熱量の合計に対して 15% 以上、70% 以下であることを特徴とする請求項 1 記載のポリプロピレン系樹脂発泡粒子。

[請求項 11] 前記多層樹脂粒子の芯層を形成するポリプロピレン系樹脂及び被覆層を形成するポリプロピレン系樹脂の熱流速示差走査熱量測定によって得られる DSC 曲線において、芯層を形成するポリプロピレン系樹脂の融点 (T_i) 以上の範囲の部分熱量 E_c (J/g) と、被覆層を形成するポリプロピレン系樹脂の前記融点 (T_i) 以上の範囲の部分熱量 E_s (J/g) が、下記式 (1) と (2) を満足することを特徴とする請求項 1 記載のポリプロピレン系樹脂発泡粒子。

$$0 < E_s \leq 60 \quad (1)$$

$$0 < E_s / E_c \leq 0.7 \quad (2)$$

[請求項12] 前記請求項 1 ～ 1 1 のいずれかに記載のポリプロピレン系樹脂発泡粒子を成型型に充填し加熱成形してなるポリプロピレン系樹脂発泡粒子成形体。