

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2019-171871  
(P2019-171871A)

(43) 公開日 令和1年10月10日(2019.10.10)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>B 2 9 C 44/00 (2006.01)</b>	B 2 9 C 44/00	D 4 F 2 0 6
<b>B 2 9 C 45/00 (2006.01)</b>	B 2 9 C 45/00	4 F 2 1 4

審査請求 未請求 請求項の数 29 O L (全 32 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2019-64006 (P2019-64006)</p> <p>(22) 出願日 平成31年3月28日 (2019. 3. 28)</p> <p>(31) 優先権主張番号 特願2018-62106 (P2018-62106)</p> <p>(32) 優先日 平成30年3月28日 (2018. 3. 28)</p> <p>(33) 優先権主張国・地域又は機関 日本国 (JP)</p> <p>新規性喪失の例外適用申請有り</p>	<p>(71) 出願人 504132272 国立大学法人京都大学 京都府京都市左京区吉田本町 3 6 番地 1</p> <p>(71) 出願人 000003137 マツダ株式会社 広島県安芸郡府中町新地 3 番 1 号</p> <p>(74) 代理人 100101454 弁理士 山田 卓二</p> <p>(74) 代理人 100132263 弁理士 江間 晴彦</p> <p>(72) 発明者 大嶋 正裕 京都府京都市左京区吉田本町 3 6 番地 1 国立大学法人京都大学内</p> <p style="text-align: right;">最終頁に続く</p>
---	---

(54) 【発明の名称】 発泡樹脂成形品の製造方法、該方法に使用される熱可塑性樹脂組成物および発泡樹脂成形品

(57) 【要約】

【課題】成形ウィンドウ幅がより十分に広い、発泡樹脂成形品の製造方法、当該方法に使用される熱可塑性樹脂組成物および当該方法により製造された発泡樹脂成形品を提供すること。

【解決手段】発泡剤、マトリクス用熱可塑性樹脂および歪硬化剤を含有する熱可塑性樹脂組成物を、固定型と可動型からなる金型内に充填した後、可動型をコアバックさせることにより、熱可塑性樹脂組成物を溶融状態で発泡および繊維化させつつ成形する発泡樹脂成形品の製造方法。上記の発泡樹脂成形品の製造方法において使用される、熱可塑性樹脂組成物。発泡剤、マトリクス用熱可塑性樹脂および歪硬化剤を含有する熱可塑性樹脂組成物からなる発泡樹脂成形品であって、内部において繊維化されている、発泡樹脂成形品。

【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

発泡剤、マトリクス用熱可塑性樹脂および歪硬化剤を含有する熱可塑性樹脂組成物を、固定型と可動型からなる金型内に充填した後、可動型をコアバックさせることにより、熱可塑性樹脂組成物を溶融状態で発泡および繊維化させつつ成形する発泡樹脂成形品の製造方法。

## 【請求項 2】

前記歪硬化剤は、溶融物の延伸歪みの増加に伴い、歪み抵抗が増加する歪硬化性を前記マトリクス用熱可塑性樹脂に付与する物質である、請求項 1 に記載の発泡樹脂成形品の製造方法。

10

## 【請求項 3】

前記歪硬化剤は、前記歪硬化性を前記マトリクス用熱可塑性樹脂に付与するとともに、結晶化ピーク温度を 3 以上、上昇させる物質である、請求項 1 または 2 に記載の発泡樹脂成形品の製造方法。

## 【請求項 4】

前記歪硬化剤は、長鎖分岐型ポリプロピレン、セルロースナノファイバー、フッ素含有ポリマーおよびアイオノマーからなる群から選択される 1 種以上の物質である、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の発泡樹脂成形品の製造方法。

## 【請求項 5】

前記歪硬化剤の含有量は前記マトリクス用熱可塑性樹脂 100 重量部に対して 0.1 ~ 100 重量部である、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の発泡樹脂成形品の製造方法。

20

## 【請求項 6】

前記マトリクス用熱可塑性樹脂が、3 ~ 200 g / 分 ( 230 ) のメルトフローレートをもつ、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の発泡樹脂成形品の製造方法。

## 【請求項 7】

前記マトリクス用熱可塑性樹脂が、冷却速度 10 / 分での結晶化温度  $T_{cps}$  を 90 ~ 210 に有するポリマーである、請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の発泡樹脂成形品の製造方法。

## 【請求項 8】

前記熱可塑性樹脂組成物が結晶核剤をさらに含有する、請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の発泡樹脂成形品の製造方法。

30

## 【請求項 9】

前記結晶核剤はソルビトール系化合物である、請求項 8 に記載の発泡樹脂成形品の製造方法。

## 【請求項 10】

前記結晶核剤の含有量は前記マトリクス用熱可塑性樹脂 100 重量部に対して 0.01 ~ 2 重量部である、請求項 8 または 9 に記載の発泡樹脂成形品の製造方法。

## 【請求項 11】

前記熱可塑性樹脂組成物を溶融および混練し、前記金型内に射出した後、可動型をコアバックさせる、請求項 1 ~ 10 のいずれかに記載の発泡樹脂成形品の製造方法。

40

## 【請求項 12】

前記熱可塑性樹脂組成物の冷却速度 20 / 秒での結晶化温度を  $T_{ccf}$  ( ) としたとき、前記コアバックを、前記熱可塑性樹脂組成物の温度が  $T_{ccf} - 20 \sim T_{ccf} + 20$  であるときに開始し、これにより発泡樹脂成形品の内部を発泡とともに繊維化させる、請求項 1 ~ 11 のいずれかに記載の発泡樹脂成形品の製造方法。

## 【請求項 13】

前記熱可塑性樹脂組成物が、該熱可塑性樹脂組成物の冷却速度 10 / 分での結晶化温度  $T_{ccs}$  において  $1 \times 10^3 \sim 5 \times 10^6$  Pa の貯蔵弾性率を有する、請求項 1 ~ 12 のいずれかに記載の発泡樹脂成形品の製造方法。

## 【請求項 14】

50

前記コアバックの開始時において金型内の熱可塑性樹脂組成物中のセル径が $30\ \mu\text{m}$ 以下である、請求項1～13のいずれかに記載の発泡樹脂成形品の製造方法。

【請求項15】

前記発泡を2～8倍の発泡倍率で行う、請求項1～14のいずれかに記載の発泡樹脂成形品の製造方法。

【請求項16】

前記発泡樹脂成形品が内部において繊維化されており、

前記内部の繊維が、繊維配向方向に対する垂直断面において、 $10\ \mu\text{m}$ 以下の平均径および $20\ \text{個}/100\ \mu\text{m}^2$ 以上の繊維数を有する、請求項1～15のいずれかに記載の発泡樹脂成形品の製造方法。

【請求項17】

請求項1～16のいずれかに記載の発泡樹脂成形品の製造方法において使用される、熱可塑性樹脂組成物。

【請求項18】

発泡剤、マトリクス用熱可塑性樹脂および歪硬化剤を含有する熱可塑性樹脂組成物からなる発泡樹脂成形品であって、

内部において繊維化されている、発泡樹脂成形品。

【請求項19】

前記内部の繊維が、繊維配向方向に対する垂直断面において、 $10\ \mu\text{m}$ 以下の平均径および $20\ \text{個}/100\ \mu\text{m}^2$ 以上の繊維数を有する、請求項18に記載の発泡樹脂成形品。

【請求項20】

前記歪硬化剤は、溶融物の延伸歪みの増加に伴い、歪み抵抗が増加する歪硬化性を前記マトリクス用熱可塑性樹脂に付与する物質である、請求項18または19に記載の発泡樹脂成形品。

【請求項21】

前記歪硬化剤は、前記歪硬化性を前記マトリクス用熱可塑性樹脂に付与するとともに、結晶化ピーク温度を $3^\circ\text{C}$ 以上、上昇させる物質である、請求項20に記載の発泡樹脂成形品。

【請求項22】

前記歪硬化剤は、長鎖分岐型ポリプロピレン、セルロースナノファイバー、フッ素含有ポリマーおよびアイオノマーからなる群から選択される1種以上の物質である、請求項18～21のいずれかに記載の発泡樹脂成形品。

【請求項23】

前記歪硬化剤の含有量は前記マトリクス用熱可塑性樹脂100重量部に対して $0.1\sim 100$ 重量部である、請求項18～22のいずれかに記載の発泡樹脂成形品。

【請求項24】

前記マトリクス用熱可塑性樹脂が、 $3\sim 200\ \text{g}/\text{分}$  ( $230^\circ\text{C}$ ) のメルトフローレートを有する、請求項18～23のいずれかに記載の発泡樹脂成形品。

【請求項25】

前記マトリクス用熱可塑性樹脂が、冷却速度 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ での結晶化温度 $T_{\text{cps}}$ を $90\sim 210^\circ\text{C}$ に有するポリマーである、請求項18～24のいずれかに記載の発泡樹脂成形品。

【請求項26】

前記熱可塑性樹脂組成物が結晶核剤をさらに含有する、請求項18～25のいずれかに記載の発泡樹脂成形品。

【請求項27】

前記結晶核剤はソルビトール系化合物である、請求項26に記載の発泡樹脂成形品。

【請求項28】

前記結晶核剤の含有量は前記マトリクス用熱可塑性樹脂100重量部に対して $0.01\sim 2$ 重量部である、請求項26または27に記載の発泡樹脂成形品。

10

20

30

40

50

## 【請求項 29】

前記熱可塑性樹脂組成物が、該熱可塑性樹脂組成物の冷却速度 10 / 分での結晶化温度  $T_{ccs}$  において  $1 \times 10^3 \sim 5 \times 10^6$  Pa の貯蔵弾性率を有する、請求項 18 ~ 28 のいずれかに記載の発泡樹脂成形品。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、発泡樹脂成形品の製造方法、該方法に使用される熱可塑性樹脂組成物および発泡樹脂成形品に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

自動車の内装品および家電の筐体および部品などの分野では、様々な樹脂成形品が使用されている。このような樹脂成形品は、従来では内部が中実のものが主流であったが、最近では成形品の軽量化と消費原料の節約の観点から、内部にセル構造を有する発泡樹脂成形品に置き換わっている。

## 【0003】

発泡樹脂成形品の製造方法としては、射出成形法に基づく方法が知られている。詳しくは、発泡剤および熱可塑性樹脂を含有する熱可塑性樹脂組成物を溶融および混練し、固定型と可動型からなる型内に射出した後、可動型をコアバックさせることにより、熱可塑性組成物を発泡させつつ成形する（特許文献 1, 2）。またコアバックを 2 段階で行うことにより、吸音性を向上させる技術が報告されている（特許文献 3）。さらに結晶核剤を含有させてコアバックを行うことにより、成形品内部を繊維化して、吸音性を向上させる技術も報告されている（特許文献 4）。

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0004】

【特許文献 1】特開 2008 - 299201 号公報

【特許文献 2】特開 2012 - 20544 号公報

【特許文献 3】特開 2015 - 116775 号公報

【特許文献 4】特開 2017 - 177671 号公報

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0005】

本発明の発明者等は、従来の技術においては以下のような成形ウィンドウ幅に関する問題が生じることを見出した。従来の樹脂組成物は、成形（繊維化）可能な樹脂温度範囲である成形ウィンドウ幅が比較的狭かった。このため、例えば、50 mm × 70 mm 寸法などの小型寸法の発泡樹脂成形品を製造する場合には、繊維化は良好に達成されるが、例えば、100 mm × 100 mm 寸法以上（例えば 500 mm × 500 mm 寸法）の中型または大型寸法を有する発泡樹脂成形品を製造する場合には、型内の樹脂に比較的大きな温度分布（温度差）（例えば 6 以上）が生じるため、十分な繊維化を達成することはできなかった。

## 【0006】

本発明は、成形ウィンドウ幅がより十分に広い、発泡樹脂成形品の製造方法、当該方法に使用される熱可塑性樹脂組成物および当該方法により製造された発泡樹脂成形品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】

## 【0007】

本発明は、発泡剤、マトリクス用熱可塑性樹脂および歪硬化剤を含有する熱可塑性樹脂組成物を、固定型と可動型からなる金型内に充填した後、可動型をコアバックさせることにより、熱可塑性樹脂組成物を溶融状態で発泡および繊維化させつつ成形する発泡樹脂成

10

20

30

40

50

形品の製造方法に関する。

【0008】

本発明はまた、上記の発泡樹脂成形品の製造方法において使用される、熱可塑性樹脂組成物に関する。

【0009】

本発明はまた、発泡剤、マトリクス用熱可塑性樹脂および歪硬化剤を含有する熱可塑性樹脂組成物からなる発泡樹脂成形品であって、内部において繊維化されている、発泡樹脂成形品に関する。

【発明の効果】

【0010】

本発明の発泡樹脂成形品の製造方法において、成形ウィンドウ幅はより十分に広い。

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】本発明で使用される発泡射出成形装置の一例を示す概略図である。

【図2】本発明において、より十分に広いウィンドウ温度幅で繊維化が可能となるメカニズムの一例を説明するためのグラフである。

【図3A】本発明の発泡成形品（繊維質発泡樹脂成形品）のコアバック方向に対する垂直断面の一例を示す概略図である。

【図3B】本発明の実施例で製造される発泡樹脂成形品の平面図であり、金型におけるゲートおよび樹脂温度センサーに対応する位置を合わせて示す概略図である。

【図4A】実施例A1で得られた発泡樹脂成形品（CB遅延時間5.6秒）のコアバック方向に対する垂直断面の顕微鏡写真（SEM）を示す。

【図4B】実施例A1で得られた発泡樹脂成形品（CB遅延時間5.6秒）のコアバック方向に対する平行断面の顕微鏡写真（SEM）を示す。

【図5A】実施例A1で得られた発泡樹脂成形品（CB遅延時間6.3秒）のコアバック方向に対する垂直断面の顕微鏡写真（SEM）を示す。

【図5B】実施例A1で得られた発泡樹脂成形品（CB遅延時間6.3秒）のコアバック方向に対する平行断面の顕微鏡写真（SEM）を示す。

【図6A】実施例A1で得られた発泡樹脂成形品（CB遅延時間6.7秒）のコアバック方向に対する垂直断面の顕微鏡写真（SEM）を示す。

【図6B】実施例A1で得られた発泡樹脂成形品（CB遅延時間6.7秒）のコアバック方向に対する平行断面の顕微鏡写真（SEM）を示す。

【図7】比較例A1で得られた発泡樹脂成形品（CB遅延時間5.6秒）のコアバック方向に対する平行断面の全体写真を示す。

【図8】比較例A1で得られた発泡樹脂成形品（CB遅延時間6.2秒）のコアバック方向に対する平行断面の全体写真を示す。

【図9】実施例A1および比較例A1の樹脂組成物における周波数 - 貯蔵弾性率（ $G'$ ）の関係を示すグラフである。

【図10】実施例A1および比較例A1の樹脂組成物における周波数 - 複素粘度（ $E t a^*$ ）の関係を示すグラフである。

【図11A】実施例A1および比較例A1の樹脂組成物における冷却速度 - 結晶化温度（結晶化開始温度（ $T_{on}$ ）、結晶化ピーク温度（ $T_{pc}$ ）、および結晶化終了温度（ $T_{end}$ ））の関係を示すグラフである。

【図11B】結晶化温度（結晶化開始温度（ $T_{on}$ ）、結晶化ピーク温度（ $T_{pc}$ ）、および結晶化終了温度（ $T_{end}$ ））の説明のためのグラフである。

【図12A】実施例A1および比較例A1の樹脂組成物における結晶化温度（結晶化ピーク温度（ $T_{pc}$ ）） - 半結晶化時間の関係を示すグラフである。

【図12B】半結晶化時間の説明のためのグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0012】

10

20

30

40

50

〔発泡樹脂成形品の製造方法〕

本発明の発泡樹脂成形品（以下、単に「成形品」ということがある）の製造方法においては、発泡剤、マトリクス用熱可塑性樹脂および歪硬化剤を含有する熱可塑性樹脂組成物を、固定型と可動型からなる金型内に充填した後、可動型をコアバックさせることにより、熱可塑性樹脂組成物を溶融状態で発泡および繊維化させつつ成形する。以下、その中でも特に射出成形法を採用する場合について説明するが、熱可塑性樹脂組成物を単に充填して発泡成形する方法においても、歪硬化剤を用いる限り、本発明の効果が得られることは明らかである。本発明の方法で製造される成形品は内部で繊維化されている。

【0013】

本発明に係る成形品の製造方法を実施するのに適した発泡射出成形装置の一例として、図1に、発泡射出成形装置1の構成の概略全体図を示す。この装置1は、シリンダ11及びスクリー軸12が備えられたスクリーフィーダ10を有し、該フィーダ10の後端部（図1における右側）近傍に、原料を投入するためのホッパ13が設けられた構造を有している。スクリー軸12の先端部には、チェックリング14及び円錐形状のヘッド15が設けられ、シリンダ11の先端部は該ヘッド15の形状に呼応して円錐形状に絞られており、その先端にはノズル16が設けられている。シリンダ11におけるホッパ13からノズル16までの間にはガスを供給するための高圧ガス供給装置17が設けられており、シリンダ11内の溶融混練物にガス状の物理発泡剤を供給できるようになっている。

10

【0014】

シリンダ11の先端側には、金型装置20が配設されている。金型装置20は、固定型21と、該固定型21に対して移動可能とされた可動型22とからなる金型を有すると共に、可動型22を駆動させるための駆動機構（図示しない）を有している。金型装置20の固定型21と可動型22の間には、型締めされたときに成形品の形状となるキャピティ23が形成される。可動型22には、キャピティ23内に射出された熱可塑性樹脂組成物の温度および圧力を測定するための温度圧力センサー24および固定型21と可動型22を冷却するための冷却機構25が設けられている。固定型21にはノズル16が接続されていると共に、該ノズル16の接続部からキャピティ23に連通する通路（コールドランナー）21aが形成されている。

20

【0015】

本発明に係る成形品の製造方法は、溶融混練工程、射出工程およびコアバック工程を含む。

30

【0016】

（溶融混練工程）

本工程は、発泡剤、マトリクス用熱可塑性樹脂および歪硬化剤を含有する熱可塑性樹脂組成物を溶融および混練する工程である。詳しくは、原料、例えば、発泡剤、マトリクス用熱可塑性樹脂、歪硬化剤およびその他の添加剤等を図1の発泡射出成型装置1のホッパ13からシリンダ11内に投入し、溶融および混練を行う。発泡剤として特に物理発泡剤を用いる場合は、溶融および混練を行いながら、高圧ガス供給装置17により物理発泡剤を注入してもよい。

【0017】

マトリクス用熱可塑性樹脂は熱可塑性を有するポリマーである限り特に限定されない。成形品内部のさらなる繊維化および成形ウィンドウ幅のさらなる拡大の観点からは、マトリクス用熱可塑性樹脂は、マトリクス用熱可塑性樹脂および歪硬化剤などの成形品を構成する全ての材料を含有する熱可塑性樹脂組成物が、該熱可塑性樹脂組成物の結晶化温度 $T_{ccs}$ において $1 \times 10^3 \sim 5 \times 10^6$  Pa、特に $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6$  Paの貯蔵弾性率を有するように選択されることが好ましい。

40

【0018】

熱可塑性樹脂組成物の結晶化温度 $T_{ccs}$ は以下の方法により測定することができる。

熱可塑性樹脂組成物を、融点以上の温度に加熱して10 /分にて冷却したときの熱流 - 温度曲線を、示差走査熱量計（パーキンエルマー社製）により求める。この熱流 - 温度

50

曲線が吸熱ピークを示す温度を結晶化温度  $T_{ccs}$  ( ) とする。

【0019】

熱可塑性樹脂組成物の結晶化温度  $T_{ccs}$  は、成形品内部のさらなる繊維化および成形ウィンドウ幅のさらなる拡大の観点からは、好ましくは  $100 \sim 220$  であり、より好ましくは  $100 \sim 210$  である。マトリクス用熱可塑性樹脂が、後述するようにポリプロピレンの場合、熱可塑性樹脂組成物の結晶化温度  $T_{ccs}$  は、さらに好ましくは  $100 \sim 155$  である。

【0020】

熱可塑性樹脂組成物の結晶化温度  $T_{ccs}$  での貯蔵弾性率は以下の方法により測定することができる。

熱可塑性樹脂組成物を融点以上の温度に加熱して  $2$  /分にて冷却するとき、 $T_{ccs}$  での貯蔵弾性率を回転式粘度計 ( T A I n s t r u m e n t s 社製 ) により測定する。

【0021】

マトリクス用熱可塑性樹脂としては、成形品内部のさらなる繊維化および成形ウィンドウ幅のさらなる拡大の観点からは、 $90 \sim 210$  、好ましくは  $90 \sim 200$  の結晶化温度  $T_{cps}$  を有し、かつ当該  $T_{cps}$  において  $1 \times 10^3 \sim 5 \times 10^6$  Pa、好ましくは  $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^6$  Pa、より好ましくは  $1 \times 10^4 \sim 5 \times 10^5$  Pa の貯蔵弾性率を有するポリマーが使用されることが望ましい。マトリクス用熱可塑性樹脂が、後述するようにポリプロピレンの場合、当該マトリクス用熱可塑性樹脂の結晶化温度  $T_{cps}$  は、さらに好ましくは  $95 \sim 135$  である。マトリクス用熱可塑性樹脂の  $T_{cps}$  が高すぎたり、上記温度での貯蔵弾性率が高すぎたりすると、隣接するセル間のセル壁厚みが比較的大きな発泡体を得られるだけで、十分な繊維化は起こらない。マトリクス用熱可塑性樹脂の  $T_{cps}$  が低すぎたり、上記温度での貯蔵弾性率が低すぎたりすると、セルの合

【0022】

マトリクス用熱可塑性樹脂の結晶化温度  $T_{cps}$  は、当該熱可塑性樹脂を加熱すること以外、熱可塑性樹脂組成物の結晶化温度  $T_{ccs}$  と同様の方法により測定することができる。

【0023】

マトリクス用熱可塑性樹脂の  $T_{cps}$  ( ) での貯蔵弾性率は、当該熱可塑性樹脂を加熱すること、および貯蔵弾性率の測定温度を  $T_{cps}$  ( ) とすること以外、熱可塑性樹脂組成物の結晶化温度  $T_{ccs}$  での貯蔵弾性率と同様の方法により測定することができる。

【0024】

マトリクス用熱可塑性樹脂は、あらゆる種類のポリマーが使用され、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体などのポリオレフィン系樹脂；ポリエチレンテレフタレート ( P E T )、ポリブチレンテレフタレート ( P B T )、ポリトリメチレンテレフタレート ( P T T )、ポリ乳酸 ( P L A ) などのポリエステル系樹脂；P A 6、P A 6 6、P A 1 1、P A 1 2、P A 6 T、P A 9 T、M X D 6 などのポリアミド系樹脂 ( P A )；ポリエーテルエーテルケトン ( P E E K )、ポリフェニレンエーテル ( P P E ) などのポリエーテル系樹脂；ポリフェニレンサルファイド ( P P S )；およびこれらの混合物が使用される。成形品内部のさらなる繊維化および成形ウィンドウ幅のさらなる拡大の観点からは、 $T_{cps}$ 、貯蔵弾性率および組成 ( 種類 ) 等が異なる 2 種類以上のマトリクス用熱可塑性樹脂が含有されてもよく、その場合、それらの混合樹脂における各マトリクス用熱可塑性樹脂がそれぞれ上記結晶化温度および貯蔵弾性率を有していることが好ましい。好ましいマトリクス用熱可塑性樹脂は、ポリオレフィン系樹脂、ポリアミド系樹脂 ( P A )、ポリフェニレンサルファイド ( P P S ) であり、より好ましくはポリオレフィン系樹脂 ( 特にポリプロピレン ) である。

【0025】

マトリクス用熱可塑性樹脂のメルトフローレート ( M F R ) は特に限定されず、例えば

、3～200g/分(230 )であってもよい。成形品内部のさらなる繊維化および成形ウィンドウ幅のさらなる拡大の観点からは、マトリクス用熱可塑性樹脂のメルトフローレートは好ましくは10～100g/分(230 )、より好ましくは20～50g/分(230 )である。

【0026】

本明細書中、MFRは特記しない限り所定温度(230 )での値であり、JIS K 7210(2.16kg荷重)に基づいて測定された値を用いている。

【0027】

発泡剤としてはマトリクス用熱可塑性樹脂の発泡機能を有するあらゆる物質が使用可能であり、例えば物理発泡剤および化学発泡剤が挙げられる。成形品内部のさらなる繊維化および成形ウィンドウ幅のさらなる拡大の観点からは物理発泡剤が好ましい。

10

【0028】

物理発泡剤は、マトリクス用熱可塑性樹脂中において、物理的に発泡を起こすものであり、例えば、窒素ガス、二酸化炭素ガス等が挙げられる。

化学発泡剤は、マトリクス用熱可塑性樹脂の分野で従来から化学発泡剤として使用されているあらゆる物質が使用可能である。

【0029】

発泡剤、特に物理発泡剤の含有量は通常、マトリクス用熱可塑性樹脂100重量部に対して、0.02～3.0重量部であり、好ましくは0.06～2.0重量部である。

【0030】

歪硬化剤は、歪硬化性をマトリクス用熱可塑性樹脂(特にマトリクス用熱可塑性樹脂を含む熱可塑性樹脂組成物)に付与する物質である。歪硬化性とは、溶融物の延伸歪み(伸長変形)の増加に伴い、歪み(変形)抵抗が増加する特性(例えば、溶融粘弾性特性)のことである。このような歪硬化剤を用いることにより、溶融粘弾性の観点から、成形ウィンドウ幅をより十分に広げることができる。詳しくは、熱可塑性組成物がこのような歪硬化性を有する歪硬化剤を含有することにより、溶融物の発泡時において、破泡が適度に抑制されるため、より十分に広い成形ウィンドウ幅(温度幅)において、繊維化が達成される。成形ウィンドウ幅とは、発泡樹脂成形品の製造方法における金型内の熱可塑性樹脂組成物(溶融物)の温度範囲であって、内部の繊維化を達成できる温度範囲のことである。詳しくは、成形ウィンドウ幅は、コアバック開始時の熱可塑性樹脂組成物(溶融物)における温度に関する範囲である。

20

30

【0031】

本発明においては、熱可塑性樹脂組成物がこのような歪硬化剤を含有することにより、図10に示すように、熱可塑性樹脂組成物において複素粘度が低周波数域で上がる傾向(周波数が減少するに伴いG'が下がらない傾向)がもたらされ、より広い成形ウィンドウ幅で、より十分な繊維化が達成される。詳しくは、下記数式に示すように、気泡の発生過程において、気泡の半径をRとして、その成長速度を $dR/dt$ として表現すると、せん断速度  $\dot{\gamma}$  は、「 $(dR/dt) \div R$ 」となる。図2に示すように、気泡が小さいときは、Rは小さいため、 $\dot{\gamma}$  は大きくなる。他方、気泡が大きくなると、 $\dot{\gamma}$  は小さくなる。そのとき、 $\dot{\gamma}$  が小さくなるに従い粘度が高くなると、気泡が大きくなるに従い粘度が高くなり、気泡の成長が適度に抑制される。本発明においてコアバック工程においては、発泡だけでなく、繊維化も行うため、上記のように気泡の成長が適度に抑制されると、より十分な繊維化が達成され、成形ウィンドウ幅が拡大するものと考えられる。歪硬化剤によるこのように十分な繊維化の達成および成形ウィンドウ幅の拡大に関する効果は、従来技術における歪硬化剤による伸長粘度および歪硬化性に基づく単なる発泡性の向上効果とは異なるものである。

40

【0032】



【数 1】

$$\text{気泡成長速度} = \frac{dR}{dt}$$

$$\text{気泡延伸のせん断速度 } \gamma^{\circ} = \frac{dR/dt}{R}$$

$$\text{気泡半径} = R$$

【0033】

10

【数 2】

気泡 小=半径小 $\Rightarrow\gamma^{\circ}$  大気泡 大=半径大 $\Rightarrow\gamma^{\circ}$  小

【0034】

歪硬化剤は、上記のような歪硬化性を有する物質であれば、特に限定されない。物質が歪硬化性を有するか否かの判定は、以下の方法により、行うことができる：

20

当該物質を、使用されるマトリクス用熱可塑性樹脂に対して添加し、樹脂組成物を得る。当該樹脂組成物および溶融張力測定装置を用いて、200 で、ピストンを降下速度 10 mm / 分にて降下させ、ダイからストランドを吐出させる。ストランドを 350 mm 下のロードセル付きプリーに掛けて 1 m / 分の速度で引き取り、安定後に 40 m / 分<sup>2</sup>で引き取り速度を増加させたとき、ストランドの破断が起こった物質を「歪硬化性」を有するものと判定する。歪硬化剤（当該物質）は、実際の熱可塑性樹脂組成物において実際に採用される含有量のときに、「歪硬化性」を有すればよく、例えば、マトリクス用熱可塑性樹脂 100 重量部に対して、後述の含有量、好ましくは実施例で採用した含有量（すなわち 0.5 ~ 30 重量部）、特に 3 ~ 30 重量部の含有量のときに、「歪硬化性」を有すればよい。

30

溶融張力測定装置：

先端に内径 1 mm、長さ 10 mm のオリフィスを装着した 10 mm 径のシリンダを有するキャピログラフ（東洋精機製作所製）。

【0035】

このような歪硬化性を有する歪硬化剤として、例えば、長鎖分岐型ポリプロピレン、セルロースナノファイバー、フッ素含有ポリマーおよびアイオノマーが挙げられ、単独で使用されてもよいし、または 2 種以上組み合わせで使用されてもよい。歪硬化剤は、成形品内部のさらなる繊維化および成形ウィンドウ幅のさらなる拡大の観点から、長鎖分岐型ポリプロピレン、セルロースナノファイバー、フッ素含有ポリマーからなる群から選択される 2 種以上の歪硬化剤であることが好ましく、より好ましくは長鎖分岐型ポリプロピレンを含み、さらに好ましくは長鎖分岐型ポリプロピレンを単独で用いる。長鎖分岐型ポリプロピレンを単独で用いる場合には、1 種の長鎖分岐型ポリプロピレンを単独で用いる場合、および MFR 等が異なる 2 種以上の長鎖分岐型ポリプロピレンを組み合わせ用いる場合が包含される。

40

【0036】

歪硬化剤の中でも、特に、結晶化温度上昇特性を有するものがより好ましく使用される。成形ウィンドウ幅をより一層、十分に広げることができるためである。詳しくは、結晶化温度上昇特性を有する歪硬化剤は、発泡時において、結晶核の生成速度および成長速度（特に生成速度）を高め、結晶化開始温度、結晶化ピーク温度および結晶化終了温度（特に結晶化ピーク温度）を上昇させることができる。このため、結晶化速度が全体として有

50

意に上昇し、成形ウィンドウ幅をより一層、広げることができる。このような結晶化温度上昇特性を有する歪硬化剤は、結晶核の生成速度および成長速度を高める機能を有する観点から、結晶化促進剤とも呼ぶことができる。上記した長鎖分岐型ポリプロピレン、セルロースナノファイバー、フッ素含有ポリマーおよびアイオノマーは結晶化温度上昇特性を有する歪硬化剤である。

#### 【0037】

歪硬化剤が結晶化温度上昇特性を有するか否かの判定は、後述の実験例3の方法において、結晶化ピーク温度（冷却速度20 /秒）を2 以上、好ましくは3 以上、好ましくは5 以上、上昇させ得るか否かに基づいている。なお、歪硬化剤による結晶化ピーク温度の上昇幅の上限値は特に限定されないが、通常、20 、特に15 である。

詳しくは、まず、当該歪硬化剤の有無のみが異なる2種類の熱可塑性樹脂組成物を得る。歪硬化剤を含む熱可塑性樹脂組成物はマトリクス用熱可塑性樹脂および歪硬化剤を含み、さらに結晶核剤を含んでもよい。歪硬化剤を含まない熱可塑性樹脂組成物はマトリクス用熱可塑性樹脂を含み、さらに結晶核剤を含んでもよい。

次いで、高速示差走査熱量計（Flash DSC；METTLER TOLEDO社製）により、結晶化開始温度（Ton）、結晶化温度（結晶化ピーク温度（Tpc））、および結晶化終了温度（Tend）を成形時（例えば射出成形時）の冷却速度にて測定する。歪硬化剤を含む熱可塑性樹脂組成物の結晶化ピーク温度から、歪硬化剤を含まない熱可塑性樹脂組成物の結晶化ピーク温度を減じた値が上記範囲内であれば、当該歪硬化剤は結晶化温度上昇特性を有する。結晶化温度上昇特性を有する歪硬化剤は、実際の熱可塑性樹脂組成物において実際に採用される含有量のときに、結晶化温度上昇特性を有すればよく、例えば、マトリクス用熱可塑性樹脂100重量部に対して、後述の含有量、好ましくは実施例で採用した含有量（すなわち0.5～30重量部）、特に3～30重量部の含有量のときに、「結晶化温度上昇特性」を有すればよい。熱可塑性樹脂組成物が結晶核剤を含む場合、結晶核剤の含有量は、実際の熱可塑性樹脂組成物において実際に採用される含有量であり、例えば、マトリクス用熱可塑性樹脂100重量部に対して、0.1～1.2重量部であってもよい。結晶化開始温度（Ton）、結晶化温度（結晶化ピーク温度（Tpc））、および結晶化終了温度（Tend）の測定時における冷却速度は、実際の射出成形時における冷却速度であればよく、例えば1 /秒～100 /秒（特に20 /秒）であってもよい。

#### 【0038】

長鎖分岐型ポリプロピレンは、長鎖分岐構造を有するポリプロピレン樹脂（以下、単に「ポリプロピレン樹脂（PP）」ということがある）は、プロピレン単独重合体であっても、プロピレン共重合体であってもよい。プロピレン共重合体である場合、モノマーは、エチレン及び炭素数4～10の -オレフィンからなる群から選ばれる少なくとも1種のオレフィンであり、ポリプロピレン樹脂（PP）中のモノマーの含量は、3重量%以下であることが好ましい。ポリプロピレン樹脂（PP）は、成形ウィンドウ幅のさらなる拡大の観点から、プロピレン単独重合体が好ましい。

#### 【0039】

ポリプロピレン樹脂（PP）が有する長鎖分岐は、分岐鎖の主鎖を構成する炭素の数が5以上、特に数十以上であって、分子量が90以上、特に数百以上である分子鎖による分岐構造のことであり、1-ブテンなどの -オレフィンと共重合を行うことにより形成される短鎖分岐とは区別される。

#### 【0040】

ポリプロピレン樹脂に長鎖分岐構造を導入する方法として、例えば、高エネルギーイオン化放射線を用いる方法、有機過酸化物を用いる方法、および特定の構造を有するメタロセン触媒を用いて末端不飽和結合を有するマクロモノマーを製造し、それをプロピレンと共重合することによって長鎖分岐を形成する方法が挙げられる。

#### 【0041】

ポリプロピレン中に長鎖分岐を有することは、樹脂のレオロジー特性による方法、分子

10

20

30

40

50

量と粘度との関係を用いて分岐指数  $g'$  を算出する方法、 $^{13}\text{C}$ -NMRを用いる方法などによって定義される。

【0042】

分岐指数  $g'$  は、長鎖分岐に関する、直接的な指標として知られている。分岐指数  $g'$  は、「Developments in Polymer Characterization-4」(J.V. Dawkins ed. Applied Science Publishers, 1983) に記載のように、以下の通りである。

【0043】

分岐指数  $g' = [\ ]_{br} / [\ ]_{lin}$

[ ]<sub>br</sub> : 長鎖分岐構造を有するポリマー (br) の固有粘度

[ ]<sub>lin</sub> : ポリマー (br) と同じ分子量を有する線状ポリマーの固有粘度

10

【0044】

分岐指数  $g'$  が 1 よりも小さな値を取ると、長鎖分岐構造が存在すると判断され、長鎖分岐構造が増えるほど分岐指数  $g'$  の値は、小さくなっていく。

【0045】

分岐指数  $g'$  は、光散乱計と粘度計を検出器に備えたGPCを使用することによって、絶対分子量  $M_{abs}$  の関数として得ることができる。

【0046】

本発明における分岐指数  $g'$  の測定方法は以下の通りである。

[測定方法]

装置 : 高温 3D-GPC PL-GPC 220 型 (Polymer Laboratories社)

20

検出器 : 2 角度光散乱検出器 : PD 2040 (Precision Detectors社)

示差屈折率計 (RI) : PL-GPC 220 型付属

ブリッジ型粘度計 (Viscometer) : PL-BV400 (Polymer Laboratories社)

カラム構成 : TSKgel GMHHR-H(S)HT を 2 本連結 + TSKgel GMHHR-M(S) 1 本

カラムサイズ : 内径 7.8mm × 長さ 300mm

移動相溶媒 : 1, 2, 4-トリクロロベンゼン、酸化防止剤 BHT 添加

移動相流量 : 1.0 mL / 分

カラム温度 : 150

試料濃度 : 0.5 mg / mL

注入量 (サンプルループ容量) : 0.5 mL

30

分岐モデル : Zimm-Stockmayer の式 (3 官能性ランダム分岐、単分散系)

【0047】

[解析方法]

高温 3D-GPC から得られる絶対分子量 ( $M_{abs}$ )、二乗平均慣性半径 ( $R_g$ ) および極限粘度 ( $[\ ]$ ) を利用し、以下の文献を参考に分岐指数 ( $g'_i$ ) を算出し、その重量平均値を分岐指数 ( $g'$ ) とした。

1) Th. G. Scholte, N. L. J. Meijerink, H. M. Schoffeleers, and A. M. G. Brands, Journal of Applied Polymer Science, 29, 3763 (1984)

2) B. H. Zimm, W. H. Stockmayer, J. Chem. Phys., 17, 1301 (1949)

3) T. G. Scholte, "Developments in Polymer Characterization", Vol.4, J. V. Dawkins(ed.), Chapter 1, Applied Science, Essex, 1984

40

【0048】

ポリマーの分岐指数  $g'$  は一般に 0 ~ 1 の範囲の値をとる。直鎖構造のみを有するポリマーの場合、分岐指数  $g'$  は 1 となり、長鎖分岐構造が増加するにつれ、分岐指数  $g'$  は 0 に近づく。成形品内部のさらなる繊維化および成形ウィンドウ幅のさらなる拡大の観点から、長鎖分岐型ポリプロピレンの分岐指数  $g'$  は 0.3 以上 1.0 未満であることが好ましく、より好ましくは 0.55 ~ 0.98、更に好ましくは 0.70 ~ 0.96、最も好ましくは 0.72 ~ 0.95 である。

【0049】

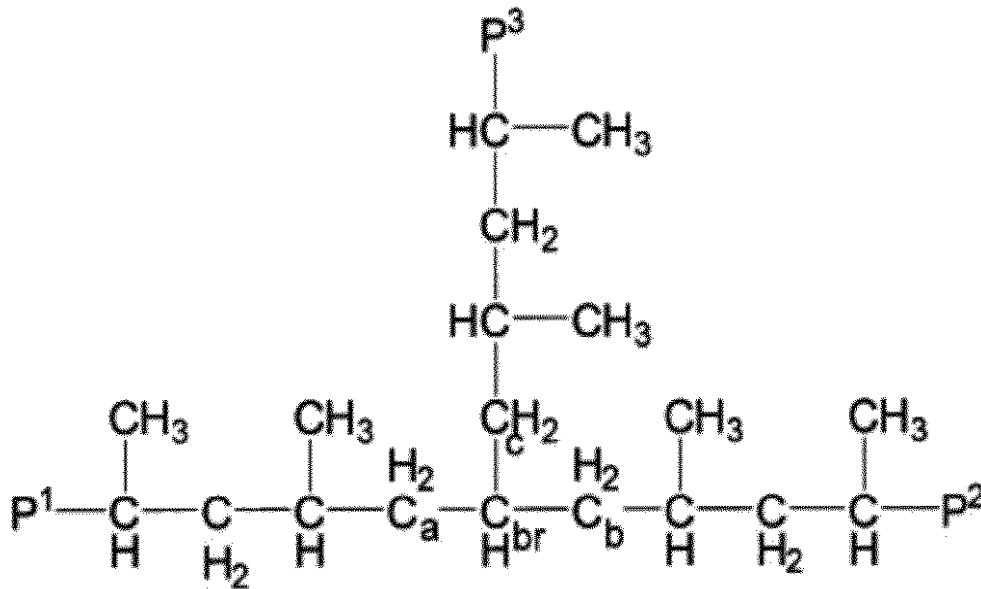
$^{13}\text{C}$  NMR は、短鎖分岐構造と長鎖分岐構造を区別することができる。「Macromol

50

.Chem.Phys.2003,vol.204,1738」に記載されているように、以下の通りである。長鎖分岐構造を有するプロピレン系重合体は、下記構造式に示すような特定の分岐構造を有する。下記構造式において、C a、C b、C cは、分岐炭素に隣接するメチレン炭素を示し、C b rは、分岐鎖の根元のメチン炭素を示し、P 1、P 2、P 3は、プロピレン系重合体残基を示す。P 1、P 2、P 3は、それ自体の中に、下記構造式に記載されたC b rとは、別の分岐炭素(C b r)を含有することもあり得る。

【0050】

【化1】



10

20

【0051】

このような分岐構造は、 $^{13}\text{C}$ -NMR分析により同定される。各ピークの帰属は、「Macromolecules, Vol.35, No.10, 2002年、3839-3842頁」の記載を参考にすることができる。すなわち、43.9~44.1ppm, 44.5~44.7ppm及び44.7~44.9ppmに、それぞれ1つ、合計3つのメチレン炭素(C a、C b、C c)が観測され、31.5~31.7ppmにメチン炭素(C b r)が観測される。上記の31.5~31.7ppmに観測されるメチン炭素を、以下、分岐メチン炭素(C b r)と略称することがある。分岐メチン炭素C b rに近接する3つのメチレン炭素が、ジアステレオトピックに非等価に3本に分かれて観測されることが特徴である。

30

【0052】

$^{13}\text{C}$ -NMRで帰属されるこのような分岐鎖は、プロピレン系重合体の主鎖から分岐した炭素数5以上のプロピレン系重合体残基を示し、それと炭素数4以下の分岐とは、分岐炭素のピーク位置が異なることにより、区別できるので、本発明においては、この分岐メチン炭素のピークが確認されることにより、長鎖分岐構造の有無を判断することができる。

40

【0053】

$^{13}\text{C}$ -NMRの測定方法については以下の通りである。

プロピレン系重合体の分岐構造に関して、下記NMR分光計を用い、下記条件で分岐構造の測定および解析を行った。試料470mgをNMRサンプル管(10 )中で重水素化1,1,2,2-テトラクロロエタン2.6mlに完全に溶解させた後、120 で加熱した後、測定をおこなった。ケミカルシフトは、重水素化1,1,2,2-テトラクロロエタンの3本のピークの中央のピークを74.2ppmに設定した。他の炭素ピークのケミカルシフトは、これを基準とする。

機器名：Varian製 Unity Inova

フリップ角：90度

パルス繰り返し時間：15.0秒

50

共鳴周波数：125.7 MHz

積算回数：14,400回。

【0054】

長鎖分岐型ポリプロピレンの溶融張力(MT)(230)は、成形品内部のさらなる繊維化および成形ウィンドウ幅のさらなる拡大の観点から、2~25gであることが好ましく、より好ましくは3~20g、更に好ましくは5~16g、最も好ましくは7~13gである。溶融張力(MT)(230)は以下の条件で測定された値を用いている。

測定装置：(株)東洋精機製作所製キャピログラフ1B

キャピラリー：直径2.0mm、長さ40mm

シリンダ径：9.55mm

シリンダ押出速度：20mm/分

引き取り速度：4.0m/分(但し、MTが高すぎて樹脂が破断してしまう場合には、引き取り速度を下げ、引き取りのできる最高の速度で測定する。)

温度：230

【0055】

MFRが高い等の理由により、溶融張力(MT)を230で測定できない場合は、以下に示すように、200で測定された溶融張力(MT)が以下の範囲内であることが好ましい。

長鎖分岐型ポリプロピレンの溶融張力(MT)(200)は、成形品内部のさらなる繊維化および成形ウィンドウ幅のさらなる拡大の観点から、2~25gであることが好ましく、より好ましくは0.1~20g、更に好ましくは0.3~15g、最も好ましくは0.7~12gである。溶融張力(MT)(200)は以下の条件で測定された値を用いている。

測定装置：(株)東洋精機製作所製キャピログラフ1B

キャピラリー：直径1.0mm、長さ10mm

シリンダ径：9.55mm

シリンダ押出速度：10mm/分

引き取り速度：4.0m/分(但し、MTが高すぎて樹脂が破断してしまう場合には、引き取り速度を下げ、引き取りのできる最高の速度で測定する。)

温度：200

【0056】

長鎖分岐型ポリプロピレンのMFRは、成形品内部のさらなる繊維化および成形ウィンドウ幅のさらなる拡大の観点から、1~80g/10分であることが好ましく、2~70g/10分であることがより好ましい。長鎖分岐型ポリプロピレンのMFRは、「JISK7210:1999「プラスチック 熱可塑性プラスチックのメルトマスフローレート(MFR)およびメルトボリュームフローレート(MVR)の試験方法」のA法、条件M(230、2.16kg荷重)に準拠して測定した値である。

【0057】

長鎖分岐型ポリプロピレンは、市販品として入手することもできるし、または公知の方法により製造することもできる。長鎖分岐型ポリプロピレンの市販品として、例えば、「039N」(株式会社カネカ)、「045N」(株式会社カネカ)、「048N」(株式会社カネカ)、「MFX6」(日本ポリプロ株式会社)、「MFX3」(日本ポリプロ株式会社)等が挙げられる。

【0058】

セルロースナノファイバーはセルロースからなるナノ繊維である。ナノ繊維とは直径がナノオーダーの繊維のことである。セルロースナノファイバーは植物から得られる植物繊維をナノサイズまで細かくほぐすことによって得られる繊維であり、プラスチックの分野でいわゆる補強用繊維として知られているものが使用可能である。

【0059】

セルロースナノファイバーの平均径は通常、1nm以上1000nm未満であり、成形

10

20

30

40

50

品内部のさらなる繊維化および成形ウィンドウ幅のさらなる拡大の観点から、好ましくは1～500nm、より好ましくは1～100nmである。

【0060】

セルロースナノファイバーの平均長は通常、1～500μmであり、成形品内部のさらなる繊維化および成形ウィンドウ幅のさらなる拡大の観点から、好ましくは1～100μm、より好ましくは5～50μmである。

【0061】

セルロースナノファイバーの平均径および平均長は顕微鏡写真(SEM)から測定された任意の100本の値の平均値を用いている。

【0062】

セルロースナノファイバーは、成形品内部のさらなる繊維化および成形ウィンドウ幅のさらなる拡大の観点から、予めマスターバッチ用熱可塑性樹脂とともに熔融混練、冷却および粉碎されてなるセルロースナノファイバーマスターバッチ(ペレット)の形態で使用されることが好ましい。

【0063】

セルロースナノファイバーマスターバッチの平均粒径は通常、0.1～10mmである。

セルロースナノファイバーマスターバッチの平均粒径は、任意の100個のマスターバッチ粒子を選択し、各粒子における最大径を粒径として測定された値の平均値である。

【0064】

セルロースナノファイバーマスターバッチ中、セルロースナノファイバーはマスターバッチ用熱可塑性樹脂100重量部に対して通常は1～40重量部の量で分散されており、好ましくは1～30重量部、より好ましくは1～20重量部の量で分散されている。

【0065】

セルロースナノファイバーマスターバッチを使用する場合は、マトリクス用熱可塑性樹脂およびマスターバッチ用熱可塑性樹脂の合計量100重量部に対するセルロースナノファイバー単独の含有量が、後述の歪硬化剤の含有量範囲と同様の範囲内になるように、当該マスターバッチを使用すればよい。マスターバッチ用熱可塑性樹脂は、マトリクス用熱可塑性樹脂と同様の範囲内から選択されればよく、好ましくはマトリクス用熱可塑性樹脂として実際に使用される樹脂と同様の樹脂である。

【0066】

フッ素含有ポリマーはフッ素原子を含有するポリマーであり、好ましくはフッ素原子含有ポリオレフィンが使用される。

【0067】

フッ素含有ポリマーはフッ素含有モノマーをモノマー成分として含有する。フッ素含有モノマーとして、例えば、テトラフルオロエチレン、トリフルオロエチレン、フッ化ビニリデン、フッ化ビニル、ヘキサフルオロプロピレン等が挙げられる。

【0068】

フッ素含有ポリマーは、フッ素を含有しないモノマーをモノマー成分として含有してもよいが、成形品内部のさらなる繊維化および成形ウィンドウ幅のさらなる拡大の観点から、好ましくはフッ素含有モノマーのみをモノマー成分として含有する。

【0069】

フッ素含有ポリマーは、成形品内部のさらなる繊維化および成形ウィンドウ幅のさらなる拡大の観点から、ポリテトラフルオロエチレン、ポリトリフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化ビニル、ポリヘキサフルオロプロピレン、またはこれらの混合物であることが好ましく、より好ましくはポリテトラフルオロエチレンである。

【0070】

フッ素含有ポリマーは、成形品内部のさらなる繊維化および成形ウィンドウ幅のさらなる拡大の観点から、アクリル変性を施されているものが好ましい。より好ましくは、アクリル変性ポリテトラフルオロエチレンである。アクリル変性とは、アクリル酸および/ま

10

20

30

40

50

たはメタクリル酸を共重合成分として含有させるという意味である。

【0071】

フッ素含有ポリマーの分子量は、MFR 5 g / 10分 (230 ) のポリプロピレンとの混合物のMFR (230 ) が0.5 ~ 4.5 g / 10分、特に2 ~ 4 g / 10分となるような、分子量であればよく、ベースポリマーの流動性を著しく損なうことがないものが好ましい。上記混合物におけるフッ素含有ポリマーの含有量は全量に対して4重量%である。

【0072】

フッ素含有ポリマーの平均粒径は通常15 ~ 500 μmであり、見掛密度は0.2 ~ 1.0 g / mlである。成形品内部の繊維化および成形品内部のさらなる繊維化および成形ウィンドウ幅のさらなる拡大の観点から、好ましくは平均粒径100 ~ 500 μm、より好ましくは200 ~ 400 μmである。

10

【0073】

フッ素含有ポリマーは、市販品として入手することができる。フッ素含有ポリマーの市販品として、例えば、「メタプレンA - 3000」(三菱レイヨン株式会社; アクリル変性ポリテトラフルオロエチレン)等が挙げられる。

【0074】

アイオノマーは、カルボキシル基を導入されたポリオレフィン(好ましくはポリエチレン)の分子鎖が、カルボキシル基の一部で金属陽イオンにより架橋されたポリマーである。ポリオレフィンへのカルボキシル基の導入は、アクリル酸および/またはメタクリル酸を共重合成分として含有させることにより達成することができる。金属陽イオンとして、例えば、アルカリ金属イオン(例えば、Li<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>)、アルカリ土類金属イオン(例えば、Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>)、Zn<sup>2+</sup>が挙げられる。

20

【0075】

アイオノマーのMFR (190 ) は、成形品内部のさらなる繊維化および成形ウィンドウ幅のさらなる拡大の観点から、0.1 ~ 50 g / 10分であることが好ましく、1 ~ 30 g / 10分であることがより好ましい。

【0076】

アイオノマーは、市販品として入手することができる。アイオノマーの市販品として、例えば、「ハイミラン1705」(三井・デュポンポリケミカル株式会社)等が挙げられる。

30

【0077】

歪硬化剤の含有量は通常、マトリクス用熱可塑性樹脂100重量部に対して0.1 ~ 100重量部であり、成形品内部のさらなる繊維化および成形ウィンドウ幅のさらなる拡大の観点から好ましい含有量範囲は歪硬化剤の種類に応じて異なるが、例えば、好ましくは1 ~ 80重量部であり、より好ましくは15 ~ 50重量部である。歪硬化剤は2種以上組み合わせ使用されてよく、その場合、それらの合計量が上記範囲内であればよい。

【0078】

例えば、長鎖分岐型ポリプロピレンの含有量は、成形品内部のさらなる繊維化および成形ウィンドウ幅のさらなる拡大の観点から、好ましくは1 ~ 80重量部であり、より好ましくは3 ~ 70重量部であり、さらに好ましくは5 ~ 50重量部、特に好ましくは10 ~ 50重量部、よりさらに好ましくは15 ~ 50重量部、最も好ましくは25 ~ 50重量部である。

40

【0079】

また例えば、セルロースナノファイバーの含有量は、成形品内部のさらなる繊維化および成形ウィンドウ幅のさらなる拡大の観点から、好ましくは0.1 ~ 80重量部であり、より好ましくは0.1 ~ 50重量部であり、さらに好ましくは0.1 ~ 20重量部である。

【0080】

また例えば、フッ素含有ポリマーの含有量は、成形品内部のさらなる繊維化および成形

50

ウィンドウ幅のさらなる拡大の観点から、好ましくは0.1~20重量部であり、より好ましくは0.2~10重量部であり、さらに好ましくは0.8~2重量部である。

【0081】

また例えば、アイオノマーの含有量は、成形品内部のさらなる繊維化および成形ウィンドウ幅のさらなる拡大の観点から、好ましくは0.1~80重量部であり、より好ましくは1~30重量部であり、さらに好ましくは5~20重量部である。

【0082】

熱可塑性樹脂組成物には、結晶核剤等の添加剤をさらに含有させてもよい。成形品内部のさらなる繊維化および成形ウィンドウ幅のさらなる拡大の観点から、結晶核剤を含有させることが好ましい。このような結晶核剤を添加することによる成形ウィンドウ幅のさらなる拡大効果は、歪硬化剤の含有量が比較的少ない熱可塑性樹脂組成物に、より一層、有効である。歪硬化剤の含有量を比較的少なくしても、結晶核剤を添加することにより、成形ウィンドウ幅のさらなる拡大効果を確保できるためである。なお、歪硬化剤を含まない樹脂組成物またはポリマーに結晶核剤を添加しても、成形ウィンドウ幅は拡大しない。

【0083】

結晶核剤とは、熱溶解および冷却することにより、かつ/または溶融混練およびせん断流動を与えることにより、自己組織化による三次元網目構造を形成し得る有機化合物のことである。このような結晶核剤を、歪硬化剤を含む熱可塑性樹脂に添加して熱溶解および冷却、かつ/または溶融混練およびせん断流動に供することにより、熱可塑性樹脂の微細で均一な結晶の生成および成長が促進される。これに伴い、結晶化により生成する気泡も微細化されるため、コアバック式発泡射出成形時において当該気泡が起点となり、より一層、微細な繊維化が達成される。

【0084】

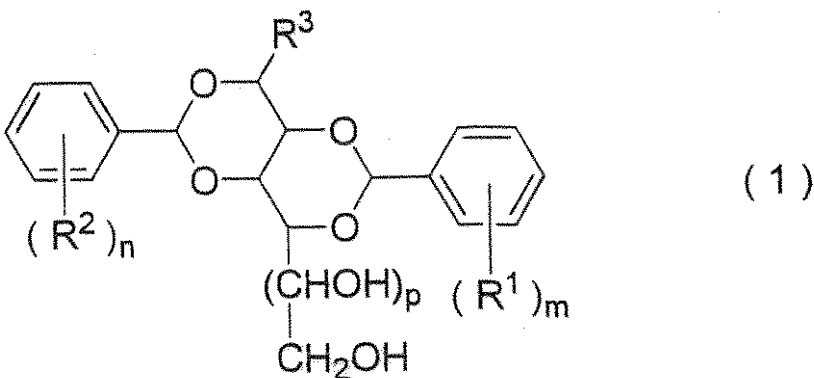
結晶核剤としては、自動車部品や家電部品の分野で使用されるあらゆる結晶核剤が使用可能である。成形品内部のさらなる繊維化および成形ウィンドウ幅のさらなる拡大の観点から有機系結晶核剤が好ましく使用される。有機系結晶核剤の具体例としては、例えば、ソルビトール系化合物、特に芳香族環含有ソルビトール系化合物および脂肪族環含有ソルビトール系化合物など、が挙げられる。結晶核剤としては、ソルビトール系化合物が好ましく、芳香族環含有ソルビトール系化合物がより好ましい。

【0085】

芳香族環含有ソルビトール系化合物の好ましい具体例として、一般式(1)で表されるソルビトール系化合物が挙げられる。

【0086】

【化2】



【0087】

式(1)中、 $R^1$ および $R^2$ はそれぞれ独立して、水素原子、直鎖状または分岐鎖状の炭素原子数1~4のアルキル基、直鎖状または分岐鎖状の炭素原子数1~4のアルコキシ基、直鎖状または分岐鎖状の炭素原子数1~4のアルコキシカルボニル基、またはハロゲン原子である。 $R^1$ および $R^2$ の、ベンゼン環における結合位置は特に限定されず、それ



ぞれ独立して、例えば、オルト位、メタ位およびパラ位であってよい。ベンゼン環における  $R^1$  および  $R^2$  の結合位置は、それぞれ独立して、後述する  $m$  が 1 のときはパラ位が好ましく、 $m$  が 2 のときはメタ位およびパラ位が好ましい。

好ましい  $R^1$  および  $R^2$  はそれぞれ独立して、水素原子、または直鎖状または分岐鎖状の炭素原子数 1 ~ 4 のアルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基）であり、より好ましくは直鎖状または分岐鎖状の炭素原子数 1 ~ 4 のアルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基）である。

【0088】

$R^3$  は、水素原子、直鎖状または分岐鎖状の炭素原子数 1 ~ 4 のアルキル基、直鎖状または分岐鎖状の炭素原子数 2 ~ 4 のアルケニル基、または直鎖状または分岐鎖状の炭素原子数 1 ~ 4 のヒドロキシアルキル基である。

好ましい  $R^3$  はそれぞれ独立して、水素原子、または直鎖状または分岐鎖状の炭素原子数 1 ~ 4 のアルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基）であり、より好ましくは水素原子である。

【0089】

$m$  および  $n$  はそれぞれ独立して、1 ~ 5 の整数であり、好ましくは 1 または 2 である。 $m$  が 2 以上の整数のとき、2 つの  $R^1$  は互いに結合してそれらが結合するベンゼン環と共にテトラリン環を形成してもよい。 $n$  が 2 以上の整数のとき、2 つの  $R^2$  は互いに結合してそれらが結合するベンゼン環と共にテトラリン環を形成してもよい。

【0090】

$p$  は 0 または 1 であり、好ましくは 1 である。

【0091】

芳香族環含有ソルビトール系化合物として、市販のゲルオール MD（新日本化学社製）（式（1）において、 $R^1 = R^2 =$  メチル基（ $m = n = 1$  でパラ位）、 $R^3 =$  水素原子、 $p = 1$ ）、ゲルオール D（新日本化学社製）（式（1）において、 $R^1 = R^2 =$  水素原子、 $R^3 =$  水素原子、 $p = 1$ ）、ゲルオール DXR（新日本化学社製）（式（1）において、 $R^1 = R^2 =$  メチル基（ $m = n = 2$  でメタ位およびパラ位）、 $R^3 =$  水素原子、 $p = 1$ ）、ゲルオール E-200（新日本化学社製）、Millad NX 8000（Milliken Chemical 社製）（式（1）において、 $R^1 = R^2 =$  プロピル基（ $m = n = 1$  でパラ位）、 $R^3 =$  プロピル基、 $p = 1$ ）、RiKAFAST AC（新日本化学社製）が入手可能である。

【0092】

結晶核剤は、成形品内部のさらなる繊維化および成形ウィンドウ幅のさらなる拡大の観点から、予め熱可塑性樹脂とともに溶融混練、冷却および粉碎されてなる結晶核剤マスターバッチ（ペレット）の形態で使用されることが好ましい。結晶核剤マスターバッチ中の結晶核剤の含有量は通常、当該マスターバッチ全量に対して 1 ~ 40 重量% である。

【0093】

結晶核剤マスターバッチの平均粒径は通常、0.1 ~ 10 mm である。

結晶核剤マスターバッチの平均粒径は、任意の 100 個のマスターバッチ粒子を選択し、各粒子における最大径を粒径として測定された値の平均値である。

【0094】

結晶核剤マスターバッチ中、結晶核剤（特に有機系結晶核剤）はマスターバッチ用熱可塑性樹脂 100 重量部に対して通常は 1 ~ 40 重量部の量で分散されており、好ましくは 1 ~ 30 重量部、より好ましくは 1 ~ 20 重量部の量で分散されている。

【0095】

結晶核剤の含有量は通常、熱可塑性樹脂（特にマトリクス用熱可塑性樹脂）100 重量部に対して 0.01 ~ 2 重量部であり、好ましくは 0.15 ~ 1.5 重量部、より好ましくは 0.1 ~ 1 重量部、さらに好ましくは 0.15 ~ 1 重量部、特に好ましくは 0.25 ~ 1 重量部、最も好ましくは 0.2 ~ 0.8 重量部である。ここでいう結晶核剤の含有量とは結晶核剤単独の含有量である。結晶核剤マスターバッチを使用する場合は、マトリク

10

20

30

40

50

ス用熱可塑性樹脂およびマスターバッチ用熱可塑性樹脂の合計量100重量部に対する結晶核剤単独の含有量が上記範囲内になるように、当該マスターバッチを使用すればよい。マスターバッチ用熱可塑性樹脂は、マトリクス用熱可塑性樹脂と同様の範囲内から選択されればよく、好ましくはマトリクス用熱可塑性樹脂として実際に使用される樹脂と同様の樹脂である。

#### 【0096】

本工程での溶融混練温度、すなわちシリンダ温度、は熱可塑性樹脂組成物が十分に溶融する限り特に制限されず、成形品内部のさらなる繊維化および成形ウィンドウ幅のさらなる拡大の観点から好ましくは、後述する熱可塑性樹脂組成物の結晶化温度 $T_{ccf}$ に対して、 $T_{ccf} + 70 \sim T_{ccf} + 140$  であり、より好ましくは $T_{ccf} + 70 \sim T_{ccf} + 130$  であり、さらに好ましくは $T_{ccf} + 80 \sim T_{ccf} + 130$  、最も好ましくは $T_{ccf} + 90 \sim T_{ccf} + 130$  である。成形品内部の気泡形成の観点からは、溶融混練温度は特に限定されない。

10

#### 【0097】

(射出工程)

本工程は、溶融混練工程で得られた熱可塑性樹脂組成物の溶融物を金型内に射出する工程である。詳しくは、溶融物を、図1の発泡射出成型装置1のノズル16から固定型21と可動型22からなる金型内のキャビティ23に射出する。図1中、キャビティ23は直方体形状を有しているが、これに限定されるものではなく、目的とする成形品形状に基づく所望の形状を有していればよい。

20

#### 【0098】

金型温度は、成形品内部のさらなる繊維化および成形ウィンドウ幅のさらなる拡大の観点からは、後述する熱可塑性樹脂組成物の結晶化温度 $T_{ccf}$ に対して、 $T_{ccf} - 70 \sim T_{ccf} - 20$  が好ましく、より好ましくは $T_{ccf} - 70 \sim T_{ccf} - 40$  である。

#### 【0099】

射出速度は特に限定されず、通常20～200mm/秒であり、成形品の繊維化の観点から好ましくは30～150mm/秒である。射出量は、キャビティ23が充満される量である。

#### 【0100】

キャビティ23の厚み方向の最大厚みは通常1～10mmであり、成形品の繊維化の観点から好ましくは1～5mmである。厚み方向とは、後述するコアバック工程における可動型22の移動方向、すなわちコアバック方向と平行な方向を意味する。

30

#### 【0101】

(コアバック工程)

本工程は、可動型22をコアバックさせることにより、射出工程で射出された溶融物を発泡させる工程である。詳しくは、熱可塑性樹脂組成物の溶融物を射出後、金型内で保圧し、可動型22をコアバックさせ、発泡を行う。これにより成形品内部に気泡が形成される。コアバックとは、キャビティ23の体積を増大させるために、可動型22を固定型21とは反対方向に移動させることをいう。これにより、キャビティ23内の圧力が低減され、溶融物の発泡が促進される。

40

#### 【0102】

本工程においては、コアバックを以下に示す比較的広い範囲内の特定のタイミングで行うことにより、発泡とともに繊維化を行うことができる。すなわち、コアバックは、例えば、熱可塑性樹脂組成物の冷却速度20 /秒での結晶化温度を $T_{ccf}$  ( )としたとき、射出された熱可塑性樹脂組成物(溶融物)の温度が $T_{ccf} - 20 \sim T_{ccf} + 20$  、好ましくは $T_{ccf} - 10 \sim T_{ccf} + 15$  、より好ましくは $T_{ccf} - 10 \sim T_{ccf} + 10$  、さらに好ましくは $T_{ccf} - 7 \sim T_{ccf} + 7$  の比較的広い範囲内の特定のタイミングで開始する。本発明においては、このような比較的広い範囲内の特定のタイミングでコアバックを開始しても、コアバック初期において、発泡によりセルを十分

50

に形成しつつ、形成されたセルの合一を防止することができる。このため、コアバック初期に十分な数のセルの微分散が達成されるので、その後のコアバックにより、セル壁をコアバック方向に延伸させつつ、コアバック方向に対する垂直方向で破断させることができる。これらの結果として、繊維化が達成されるものと考えられる。コアバック開始温度が低すぎると、コアバック初期においてセルを十分に形成できないので、隣接するセル間のセル壁厚みが比較的大きな発泡体を得られるだけで、十分な繊維化は起こらない。コアバック開始温度が高すぎると、コアバック初期においてセルの合一が進むので、セル径が比較的大きな発泡体を得られるだけで、十分な繊維化は起こらない。

#### 【0103】

結晶化温度  $T_{ccf}$  ( ) を測定するときの冷却速度  $V_{ccf}$  は、本発明の熱可塑性樹脂組成物を実際に成形（例えば射出成形）するときの冷却速度（例えばシリングから金型内に射出してコアバックするまでの冷却速度）を  $v'_{ccf}$  ( /秒) としたとき、成形品内部のさらなる繊維化および成形ウィンドウ幅のさらなる拡大の観点から好ましくは  $v'_{ccf} - 10 \sim v'_{ccf} + 10$  /秒、より好ましくは  $v'_{ccf} - 5 \sim v'_{ccf} + 5$  /秒、最も好ましくは  $v'_{ccf}$  /秒である。

10

#### 【0104】

本発明において、コアバックのタイミングを、比較的遅い冷却速度で測定された結晶化温度に基づいて決定しても、十分な繊維化は達成されない。コアバック初期の十分な数のセルの微分散は、熱可塑性樹脂組成物の結晶化に基づくものと考えられる。そこで、例えば、100 /分以下の冷却速度で測定された結晶化温度に基づいてコアバックのタイミ

20

#### 【0105】

熱可塑性樹脂組成物の結晶化温度  $T_{ccf}$  は以下の方法により測定することができる。

熱可塑性樹脂組成物を、融点以上の温度に加熱して20 /秒にて冷却したときの熱流 - 温度曲線を、高速示差走査熱量計 (Flash DSC; METTLER TOLEDO社製) により求める。この熱流 - 温度曲線が吸熱ピークを示す温度を結晶化温度  $T_{ccf}$  ( ) とする。

#### 【0106】

熱可塑性樹脂組成物の結晶化温度  $T_{ccf}$  は、成形品の繊維化の観点から好ましくは80 ~ 190 であり、より好ましくは80 ~ 180 である。マトリクス用熱可塑性樹脂がポリプロピレンの場合、熱可塑性樹脂組成物の結晶化温度  $T_{ccf}$  は、さらに好ましくは80 ~ 135 である。

30

#### 【0107】

保圧時において、熱可塑性樹脂組成物の温度を温度圧力センサー24により観測しておくことにより、コアバック開始のタイミングを計ることができる。

保圧の圧力および保圧の時間は、コアバックを上記タイミングで開始できれば特に限定されない。保圧の圧力は通常、10 ~ 80 MPa であり、好ましくは20 ~ 60 MPa である。保圧の時間は通常、1 ~ 10 秒であり、好ましくは2 ~ 7 秒である。

40

#### 【0108】

コアバック開始時において、熱可塑性樹脂組成物中のセル径は、微細繊維化の観点から、30  $\mu\text{m}$  以下であることが好ましく、20  $\mu\text{m}$  以下であることがより好ましい。

#### 【0109】

コアバック開始時における熱可塑性樹脂組成物中のセル径は、コアバックさせないこと以外、本発明に係る成形品の製造方法と同様の方法により、溶融混練工程および射出工程を実施した後、金型内において熱可塑性樹脂組成物の溶融物をそのまま冷却して得られた試料を用いて測定することができる。詳しくは、上記試料を、コアバック方向に対して垂直方向で切断し、得られた断面の顕微鏡写真を撮影する。当該写真において、スキン層から500  $\mu\text{m}$  以上離れた領域において、任意の100個のセルの直径（最大径）を測定し

50

、最大値を求める。

【0110】

コアバックさせる量は所定の発泡倍率が達成される量である。

発泡倍率は通常、1.1～10倍であり、成形品内部のさらなる繊維化および成形ウィンドウ幅のさらなる拡大の観点から好ましくは2～8倍であり、より好ましくは3～8倍であり、さらに好ましくは4～6倍である。

【0111】

コアバックにかかる時間は通常、0.1～2秒であり、好ましくは0.2～1.5秒である。

【0112】

本工程において金型温度は、射出工程時と同様の温度範囲内において維持することが好ましい。

【0113】

(冷却工程)

コアバック完了後は、発泡体をそのまま金型内で保持することにより、冷却し、その後、金型を開いて成形品を得ることができる。

【0114】

[発泡樹脂成形品]

本発明の成形品は内部で繊維化されている。繊維化は、形成される繊維がコアバック方向に対して略平行に配向するように達成される。内部とは、成形品表面のスキン層から100 $\mu$ m以上、好ましくは200 $\mu$ m以上離れた領域である。

【0115】

本発明において繊維化とは、セル壁がコアバック方向に延伸されつつ、コアバック方向に対する垂直方向で破断され、繊維が形成されるという意味である。繊維化は「フィブリル化」ともいう。

繊維は、発泡成形品のコアバック方向に対する垂直断面を示す図3Aに示されるように、繊維状物30だけでなく、セル壁が破断されてなる非環状のセル壁痕31および32を包含するものとし、破断されることなく残存する環状のセル壁33を包含するものではない。本発明において繊維状物30および非環状のセル壁痕31および32は、発泡成形品のコアバック方向に対する垂直断面において中実であり、中空のものではない。

【0116】

本発明の発泡樹脂成形品は、内部の全てが必ずしも繊維化されていなければならないというわけではなく、例えば、図3Aに示されるように、一部に環状のセル壁33を有することを妨げるものではない。

【0117】

本発明の発泡樹脂成形品は、繊維が、発泡樹脂成形品のコアバック方向に対して垂直な断面において10 $\mu$ m以下、特に0.5～10 $\mu$ m、好ましくは1～10 $\mu$ mの平均径を有する。

【0118】

繊維の平均径は、発泡成形品をコアバック方向に対して垂直に切断した断面の顕微鏡写真から算出された値を用いている。詳しくは、当該写真において任意の100個の繊維における繊維径を測定し、それらの平均値を求める。繊維の繊維径は、繊維が、図3Aに示すように、繊維状物30の場合は、最長径d1であり、繊維が非環状セル壁痕31および32の場合は、当該セル壁痕の最大厚みd2、d3である。なお、繊維径を算出するための垂直断面の位置は、発泡樹脂成形品のコアバック方向(繊維配向方向)の長さをT(mm)としたとき、コアバック方向(繊維配向方向)の端面からT/2の位置である。

【0119】

本発明の発泡樹脂成形品は、発泡樹脂成形品のコアバック方向に対して垂直な断面において、繊維の数が好ましくは20個/100 $\mu$ m<sup>2</sup>以上、特に20～2000個/100 $\mu$ m<sup>2</sup>であり、より好ましくは25～2000個/100 $\mu$ m<sup>2</sup>である。

10

20

30

40

50

## 【 0 1 2 0 】

単位面積あたりの繊維の数は、発泡成形品をコアバック方向に対して垂直に切断した断面の顕微鏡写真に基づく値を用いている。詳しくは、図3Aに示すように、任意の領域において繊維30, 31および32の総数を求め、当該総数を当該領域の面積で除することにより求める。本発明においては、10個の任意の領域における「単位面積あたりの繊維の数」の平均値を用いている。なお、繊維数を算出するための垂直断面の位置は、発泡樹脂成形品のコアバック方向（繊維配向方向）の長さをT（mm）としたとき、コアバック方向（繊維配向方向）の端面からT/2の位置である。

## 【 実施例 】

## 【 0 1 2 1 】

10

## &lt; 実験例 1 &gt;

## ( 主 剤 )

主剤として以下のポリマーを使用した。

- ・ P P 1 : ポリプロピレンペレット ( N B X 0 4 G ; 日本ポリプロ社製 ; M F R 3 6 g / 1 0 分 ( 2 3 0 ) 、 T c p s 1 2 4 ) ;
- ・ P P 2 : ポリプロピレンペレット ( F 1 3 3 A ; プライムポリマー社製 ; M F R 3 g / 1 0 分 ( 2 3 0 ) 、 T c p s 1 2 4 . 8 ) ;
- ・ P P 3 : ポリプロピレンペレット ( N B C 0 3 H R ; 日本ポリプロ社製 ; M F R 3 2 g / 1 0 分 ( 2 3 0 ) 、 T c p s 1 2 4 ) ;
- ・ P P 4 : ポリプロピレンペレット ( B X Z 0 3 H R ; 日本ポリプロ社製 ; M F R 3 0 g / 1 0 分 ( 2 3 0 ) 、 T c p s 1 3 0 ) 、 タルク 1 8 % 配合。

20

## 【 0 1 2 2 】

## ( 歪 硬 化 剤 )

歪硬化剤として以下の物質を使用した。

- ・ 長鎖分岐型 P P 1 : 「 0 3 9 N 」 ( 株式会社カネカ ; 長鎖分岐型ポリプロピレン、 M F R 6 0 g / 1 0 分 ( 2 3 0 ) 、 長鎖分岐あり、分岐指数  $g' = 0.75$ 、溶解張力 ( 2 0 0 ) 1 . 1 g ) ; 当該物質は、各実施例でのマトリクス用熱可塑性樹脂 1 0 0 重量部に対する含有量が各実施例での値のときに、歪硬化性を有し、かつ結晶化温度上昇特性 ( 上昇温度 9 . 0 ~ 1 1 . 5 ) を有していた。
- ・ 長鎖分岐型 P P 2 : 「 0 4 5 N 」 ( 株式会社カネカ ; 長鎖分岐型ポリプロピレン、 M F R 7 g / 1 0 分 ( 2 3 0 ) 、 長鎖分岐あり、分岐指数  $g' = 0.76$ 、溶解張力 ( 2 0 0 ) 1 1 . 8 g ) ; 当該物質は、各実施例でのマトリクス用熱可塑性樹脂 1 0 0 重量部に対する含有量が各実施例での値のときに、歪硬化性を有し、かつ結晶化温度上昇特性 ( 上昇温度 8 . 5 ~ 1 1 . 5 ) を有していた。
- ・ 長鎖分岐型 P P 3 : 「 M F X 6 」 ( 日本ポリプロ株式会社 ; 長鎖分岐型ポリプロピレン、 M F R 3 g / 1 0 分 ( 2 3 0 ) 、 長鎖分岐あり分岐指数  $g' = 0.91$ 、溶解張力 ( 2 3 0 ) 1 4 . 5 g ) ; 当該物質は、各実施例でのマトリクス用熱可塑性樹脂 1 0 0 重量部に対する含有量が各実施例での値のときに、歪硬化性を有し、かつ結晶化温度上昇特性 ( 上昇温度 8 . 5 ) を有していた。
- ・ アイオノマー 1 : 「 ハイミラン 1 7 0 5 」 ( 三井・デュボンポリケミカル株式会社 ; カルボキシル基含有ポリエチレンの金属架橋体、 M F R 5 g / 1 0 分 ( 1 9 0 ) ) ; 当該物質は、各実施例でのマトリクス用熱可塑性樹脂 1 0 0 重量部に対する含有量が各実施例での値のときに、歪硬化性を有し、かつ結晶化温度上昇特性 ( 上昇温度 2 . 5 ) を有していた。

30

40

## 【 0 1 2 3 】

- ・ P T F E 1 : 「 メタブレン A - 3 0 0 0 」 ( 三菱レイヨン株式会社 ; ポリテトラフルオロエチレン ( アクリル変性 ) 、 平均粒子径 3 0 0  $\mu\text{m}$  ) ; 当該物質は、各実施例でのマトリクス用熱可塑性樹脂 1 0 0 重量部に対する含有量が各実施例での値 ( 例えば、添加量 0 . 5 重量部以上、特に 1 重量部以上 ) のときに、歪硬化性を有し、かつ結晶化温度上昇特性 ( 上昇温度 8 ) を有していた。 P T F E 1 を全量に対して 4 重量 % 含む、 P T F E 1

50

とMFR 5 g / 10分 ( 230 ) のポリプロピレンとの混合物のMFR ( 230 ) は 3 g / 10分であった。

【0124】

・CNF 1 : セルロースナノファイバー ( 平均径 100 nm、平均長 10 μm ) ; 当該物質は、各実施例でのマトリクス用熱可塑性樹脂 100 重量部に対する含有量が各実施例での値 ( 例えば、添加量 1 重量部以上 ) のときに、歪硬化性を有し、かつ結晶化温度上昇特性 ( 上昇温度 7 ) を有していた。CNF 1 はマスターバッチの形態で使用した。

【0125】

(セルロースナノファイバーマスターバッチ A)

PP1 を 100 重量部および CNF 1 を 5 . 0 重量部、270 にて熔融混練、冷却および粉碎して、平均粒径 3 mm のセルロースナノファイバーマスターバッチ A を得た。

セルロースナノファイバーマスターバッチの含有量はマトリクス用熱可塑性樹脂とマスターバッチ用熱可塑性樹脂との合計量 100 重量部に対して、CNF 1 単独の含有量が 1 重量部となるような量であった。

【0126】

(他の添加剤)

・低立体規則性 PP1 : 「エルモデュ S 901」 ( 出光興産株式会社 ; 低立体規則性ポリプロピレン、MFR 50 g / 10分 ( 230 )、長鎖分岐なし) ; 当該物質は短鎖分岐型であり歪硬化性も結晶化温度上昇特性も有さなかった。

【0127】

(結晶核剤マスターバッチ A)

PP1 を 100 重量部および結晶核剤としてのゲルオール MD ( 新日本化学社製、融点 247 ) を 5 . 0 重量部、170 にて熔融混練、冷却および粉碎して、平均粒径 3 mm の結晶核剤マスターバッチ A を得た。

【0128】

(結晶核剤マスターバッチ B)

PP1 の代わりに PP2 を用いたこと以外、結晶核剤マスターバッチ A と同様の方法により、結晶核剤マスターバッチ B を得た。

【0129】

[実施例 A 1]

(熔融混練工程)

表 2 に示す上記結晶核剤マスターバッチ A および歪硬化剤、ならびにマトリクス用熱可塑性樹脂 ( 主剤 ) としての PP1 をドライブレンドし、図 1 の発泡射出成型装置 1 のホッパ 13 からシリンダ 11 内に投入した。結晶核剤マスターバッチの含有量はマトリクス用熱可塑性樹脂とマスターバッチ用熱可塑性樹脂との合計量 100 重量部に対して 0 . 5 重量部となるような量であった。歪硬化剤の含有量はマトリクス用熱可塑性樹脂とマスターバッチ用熱可塑性樹脂との合計量 100 重量部に対して表 2 に示す量となるような量であった。これらの混合物をシリンダ 11 内で 230 ( = T c c f + 127 ) にて熔融および混練しながら、高圧ガス供給装置 17 により物理発泡剤としての窒素ガスをマトリクス用熱可塑性樹脂とマスターバッチ用熱可塑性樹脂との合計量 100 重量部に対して 0 . 06 重量部注入した。得られた熱可塑性樹脂組成物の結晶化温度 T c c f および T c c s を測定したところ、それぞれ 103 および 130 であり、T c c s での貯蔵弾性率は  $1 \times 10^5$  Pa であった。

【0130】

(射出工程)

シリンダ 11 内の熔融物を、固定型 21 および可動型 22 からなる金型間のキャビティ 23 内に射出した。金型温度は 40 ( = T c c f - 63 ) であり、射出速度は 40 mm / 秒であり、キャビティの厚みは 2 mm であった。本工程において、シリンダから金型内に射出してコアバックするまでの冷却速度  $v'_{ccf}$  ( / 秒 ) は 20 / 秒であった。このため、冷却速度 20 / s の時の結晶化温度を T c c f ( ) としている。

10

20

30

40

50

## 【0131】

(コアバック (CB) 工程)

射出後、金型キャビティ内で溶融物を 40 MPa にて様々な所定時間 (CB 遅延時間) (5.6 ~ 6.7 秒間) の保圧を行った後、可動型 22 を 8 mm だけ速度 20 mm / 秒にて固定型 21 の方向とは反対方向にコアバックさせることにより、発泡および繊維化させた。コアバック開始時において、溶融物の温度は 94 (= Tccf - 9) ~ 107 (= Tccf + 4) であり、溶融物中のセル径は 20 μm 以下であった。発泡倍率は 5 倍であった。本工程において金型は 40 に維持した。CB 遅延時間とは、射出完了後、コアバックを開始するまでの時間のことである。

## 【0132】

(冷却工程)

コアバック後、発泡体をそのまま 40 の金型内で保持することにより、冷却した。その後、金型を開いて図 3 B に示す発泡成形品を得た。

## 【0133】

全ての CB 遅延時間で得られた発泡樹脂成形品において、内部での繊維化が一様に達成されていた (表 1 において「○」)。ウィンドウ温度幅は 13 であった。CB 遅延時間 5.6 秒、6.3 秒および 6.7 秒で得られた発泡樹脂成形品のコアバック方向に対する垂直断面および平行断面の顕微鏡写真 (SEM) を撮影した (それぞれ図 4 A および図 4 B (5.6 秒)、図 5 A および図 5 B (6.3 秒)、ならびに図 6 A および図 6 B (6.7 秒))。得られたいずれの発泡成形品においても、平行断面の顕微鏡写真より、発泡成形品の内部が一様に繊維化されており、繊維がコアバック方向に対して略平行に配向していることを確認した。全ての成形ウィンドウ幅で、概ね同様の断面構造が得られた。特にコアバック温度が高いほど、気泡壁の繊維化が進行していた。コアバック温度の上限値 107 では、気泡壁はほとんど繊維化していた。

## 【0134】

実施例 A 1 においては、後述の比較例 A 1 と比較して、結晶化の促進や溶融粘性の改良により、成形可能な樹脂温度管理幅 (成形ウィンドウ幅) を 13 まで拡大することができた。また広い温度範囲で 5 倍の発泡成形が可能となった。

## 【0135】

表 2 における成形ウィンドウ幅の評価は以下の基準に従った。

- : 成形ウィンドウ幅が 12.5 以上であった ;
- : 成形ウィンドウ幅が 10 以上であった ;
- : 成形ウィンドウ幅が 6.5 以上 10 未満であった ;
- : 成形ウィンドウ幅が 6 以上 6.5 未満であった (実用上問題なし) ;
- x : 成形ウィンドウ幅が 6 未満であった。

## 【0136】

[比較例 A 1]

歪硬化剤を使用しなかったこと、溶融および混練温度を 210 としたことおよび保圧を様々な所定時間 (CB 遅延時間) (5.6 ~ 6.2 秒間) 行ったこと以外、実施例 A 1 と同様の方法により、発泡成形品の製造ならびに繊維化が達成されるウィンドウ温度幅および遅延時間の決定を行った。

## 【0137】

CB 遅延時間 5.7 ~ 6.1 秒で得られた発泡樹脂成形品においては、内部での繊維化が達成されていたが (表 1 において「○」)、CB 遅延時間 5.6 または 6.2 秒で得られた発泡樹脂成形品においては、内部の繊維化は達成されていなかった (表 1 において「x」)。ウィンドウ温度幅は 2.5 であった。CB 遅延時間 5.6 秒および 6.2 秒で得られた発泡樹脂成形品のコアバック方向に対する平行断面の全体写真を撮影した (図 7 (5.6 秒) および図 8 (6.2 秒))。

## 【0138】

10

20

30

40

【表 1】

遅延時間 (秒)	成形性と遅延時間および樹脂温度との関係 (参照図面)													遅延時間幅	温度管理幅			
	5.4	5.5	5.6	5.7	5.8	5.9	6.0	6.1	6.2	6.3	6.4	6.5	6.6	6.7	6.8	6.9	秒	°C
比較例 A 1	—	—	× <sup>(4)</sup> 99°C	○ 97.5°C	○	○ 96°C	○	○ 95°C	× <sup>(5)</sup> 94°C	—	—	—	—	—	—	—	0.4	2.5
実施例 A 1	—	—	○ <sup>(1)</sup> 107°C	○	○	○	○	○	○	○ <sup>(2)</sup> 100°C	○	○	○	○ <sup>(3)</sup> 94°C	—	—	1.1	13.0

(1) 図 4 A および図 4 B 参照 ; (2) 図 5 A および図 5 B 参照 ; (3) 図 6 A および図 6 B 参照 ; (4) 図 7 参照 ; (5) 図 8 参照。

10

20

30

40

【 0 1 3 9 】

[ 実施例 A 2 ~ A 7、 B 1 ~ B 2、 C 1 ~ C 2 および D 1 ~ D 5 ならびに比較例 A 2 ~ A 50



9]

表2に示す主剤、結晶核剤マスターバッチおよび歪硬化剤を用いたこと、歪硬化剤の含有量を表2に示すように変更したこと、溶融および混練温度を表2に示すように変更したこと、および保圧を様々な所定時間（CB遅延時間）行ったこと以外、実施例A1と同様の方法により、発泡成形品の製造ならびに繊維化が達成されるウィンドウ温度幅および遅延時間の決定を行った。

【0140】

【表2】

実施例 /比較例	主剤		結晶核剤(1)		添加剤(歪硬化剤)		溶融・ 混練 温度 (°C)	成形ウィンドウ幅(°C)			判定
	種類	種類	含有量 (重量部)	種類	含有量 (重量部)	上限		下限	範囲		
実施例 A1	PP1	A	0.5	長鎖分岐型 PP1	10	230	107	94	13	◎◎	
比較例 A1	PP1	A	0.5	—	0	210	97.5	95	2.5	×	
実施例 A2	PP1	A	0.5	長鎖分岐型 PP3	10	210	107.5	95	12.5	◎◎	
実施例 A3	PP2	B	0.5	長鎖分岐型 PP1	10	210	110	97	13	◎◎	
実施例 A4	PP4	A	0.5	長鎖分岐型 PP1	10	230	109	96	13	◎◎	
実施例 A5	PP1	—	0	長鎖分岐型 PP1	30	210	109	95	14	◎◎	
実施例 A6	PP1	—	0	長鎖分岐型 PP2	30	210	109	95	14	◎◎	
実施例 A7	PP1	A	0.2	長鎖分岐型 PP1	10	210	121	106	15	◎◎	
				長鎖分岐型 PP3	10						
実施例 A8	PP1	A	0.3	長鎖分岐型 PP1	10	210	111	100	11	◎	
実施例 A9	PP1	—	0	長鎖分岐型 PP1	10	210	106.5	96	10.5	◎	
実施例 A10	PP1	—	0	長鎖分岐型 PP2	10	210	106	94	12	◎	
実施例 A11	PP1	A	0.5	長鎖分岐型 PP1	3	230	107	96	11	◎	
実施例 A12	PP1	A	0.2	長鎖分岐型 PP1	5	210	105	95	10	◎	
				長鎖分岐型 PP3	5						
実施例 A13	PP1	A	0.2	長鎖分岐型 PP1	3	210	104	95	9	○	
実施例 A14	PP1	A	0.2	長鎖分岐型 PP1	5	210	107	98	9	○	
実施例 A15	PP1	A	0.2	長鎖分岐型 PP1	1	210	103	96	7	○	
				長鎖分岐型 PP3	1						
実施例 A16	PP1	—	0	長鎖分岐型 PP3	9	210	115	106	9	○	
				CNF	1						
実施例 B1	PP1	A	0.5	CNF	1	210	107	97	10	◎	
実施例 B2	PP1	—	0	CNF	1	210	99	92	7	○	
実施例 C1	PP1	A	0.5	アイオノマー	10	210	105	97	8	○	
実施例 C2	PP1	—	0	アイオノマー	10	210	98	92	6	△	
実施例 D1	PP1	—	0	PTFE1	1	210	100	90	10	◎	
実施例 D2	PP1	—	0	PTFE1	3	210	102	94	8	○	
実施例 D3	PP1	—	0	PTFE1	5	210	100	93	7	○	
実施例 D4	PP1	A	0.5	PTFE1	0.5	210	105	97	8	○	
実施例 D5	PP1	—	0	PTFE1	0.5	210	99	93	6	△	
比較例 A2	PP1	—	0	—	0	210	92.5	87.5	5	×	
比較例 A3	PP1	A	0.5	低立体規則性 PP	3	210	96	94	2	×	
※比較例 A4	PP1	A	0.5	低立体規則性 PP	10	210	—	—	—	×	
比較例 A5	PP1	—	0	低立体規則性 PP	3	210	97	93	4	×	
比較例 A6	PP1	—	0	低立体規則性 PP	10	210	89	85	4	×	
比較例 A7	PP2	—	0	—	0	210	99	95	4	×	
比較例 A8	PP3	—	0	—	0	230	97	94	3	×	
比較例 A9	PP4	—	0	—	0	230	96	93	3	×	

(1) 結晶核剤はマスターバッチAまたはBを使用した。

※比較例 A4 は成形できなかった。

【0141】

10

20

30

40

50

但し、各実施例 / 比較例においては、以下の温度条件であった。なお、コアバック工程での金型温度は射出工程での金型温度と同様であった。各実施例のコアバック工程におけるコアバック開始時において、溶融物中のセル径は20 μm以下であった。

【0142】

【表3】

実施例 / 比較例	Tccf (°C)	Tccs (°C)	Tccs での貯蔵弾性率 (Pa)	溶融・混練工程	射出工程	コアバック工程 コアバック開始時の溶融物温度	
				溶融・混練温度(°C)	金型温度 (°C)	上限	下限
実施例 A1	103	130	1 × 10 <sup>5</sup>	230(=Tccf+127)	40(=Tccf-63)	107(=Tccf+4)	94(=Tccf-9)
比較例 A1	96	132	1 × 10 <sup>5</sup>	210(=Tccf+114)	40(=Tccf-56)	97.5(=Tccf+1.5)	95(=Tccf-1)
実施例 A2	99	131	1 × 10 <sup>6</sup>	210(=Tccf+111)	40(=Tccf-59)	107.5(=Tccf+8.5)	95(=Tccf-4)
実施例 A3	98	130	1 × 10 <sup>6</sup>	210(=Tccf+112)	40(=Tccf-58)	110(=Tccf+12)	97(=Tccf-1)
実施例 A4	101	131	1 × 10 <sup>6</sup>	230(=Tccf+129)	40(=Tccf-61)	109(=Tccf+8)	96(=Tccf-5)
実施例 A5	100	130	1 × 10 <sup>6</sup>	210(=Tccf+110)	40(=Tccf-60)	109(=Tccf+9)	95(=Tccf-5)
実施例 A6	100	130	1 × 10 <sup>6</sup>	210(=Tccf+110)	40(=Tccf-60)	109(=Tccf+9)	95(=Tccf-5)
実施例 A7	107	130	1 × 10 <sup>6</sup>	210(=Tccf+103)	40(=Tccf-67)	121(=Tccf+14)	106(=Tccf-1)
実施例 A8	103	129	1 × 10 <sup>5</sup>	210(=Tccf+107)	40(=Tccf-63)	111(=Tccf+8)	100(=Tccf-3)
実施例 A9	101	129	1 × 10 <sup>5</sup>	210(=Tccf+109)	40(=Tccf-61)	106.5(=Tccf+5.5)	96(=Tccf-5)
実施例 A10	101	130	1 × 10 <sup>5</sup>	210(=Tccf+109)	40(=Tccf-61)	106(=Tccf+5)	94(=Tccf-7)
実施例 A11	102	128	1 × 10 <sup>5</sup>	230(=Tccf+127)	40(=Tccf-62)	107(=Tccf+5)	96(=Tccf-6)
実施例 A12	100	129	1 × 10 <sup>5</sup>	210(=Tccf+110)	40(=Tccf-60)	105(=Tccf+5)	95(=Tccf-5)
実施例 A13	99	126	1 × 10 <sup>5</sup>	210(=Tccf+111)	40(=Tccf-59)	104(=Tccf+5)	95(=Tccf-4)
実施例 A14	100	127	1 × 10 <sup>5</sup>	210(=Tccf+110)	40(=Tccf-60)	107(=Tccf+7)	98(=Tccf-2)
実施例 A15	100	127	1 × 10 <sup>5</sup>	210(=Tccf+110)	40(=Tccf-60)	103(=Tccf+3)	96(=Tccf-4)
実施例 A16	107	126	1 × 10 <sup>5</sup>	210(=Tccf+103)	40(=Tccf-67)	115(=Tccf+8)	106(=Tccf-1)
実施例 B1	100	129	1 × 10 <sup>6</sup>	210(=Tccf+110)	40(=Tccf-60)	107(=Tccf+7)	97(=Tccf-3)
実施例 B2	95	127	1 × 10 <sup>5</sup>	210(=Tccf+115)	40(=Tccf-55)	99(=Tccf+4)	92(=Tccf-3)
実施例 C1	100	127	1 × 10 <sup>5</sup>	210(=Tccf+110)	40(=Tccf-60)	105(=Tccf+5)	97(=Tccf-3)
実施例 C2	95	127	1 × 10 <sup>5</sup>	210(=Tccf+115)	40(=Tccf-55)	98(=Tccf+3)	91(=Tccf-4)
実施例 D1	97	127	1 × 10 <sup>6</sup>	210(=Tccf+113)	40(=Tccf-57)	100(=Tccf+3)	90(=Tccf-7)
実施例 D2	98	127	1 × 10 <sup>5</sup>	210(=Tccf+112)	40(=Tccf-58)	102(=Tccf+4)	94(=Tccf-4)
実施例 D3	98	128	1 × 10 <sup>5</sup>	210(=Tccf+112)	40(=Tccf-58)	100(=Tccf+2)	93(=Tccf-5)
実施例 D4	98	129	1 × 10 <sup>5</sup>	210(=Tccf+112)	40(=Tccf-48)	105(=Tccf+7)	97(=Tccf-1)
実施例 D5	95	126	1 × 10 <sup>5</sup>	210(=Tccf+115)	40(=Tccf-55)	99(=Tccf+4)	93(=Tccf-2)
比較例 A2	92	126	1 × 10 <sup>5</sup>	210(=Tccf+118)	40(=Tccf-52)	92.5(=Tccf+0.5)	87.5(=Tccf-4.5)
比較例 A3	95	129	1 × 10 <sup>4</sup>	210(=Tccf+115)	40(=Tccf-55)	96(=Tccf+1)	94(=Tccf-1)
※比較例 A4	97	129	1 × 10 <sup>4</sup>	210(=Tccf+113)	40(=Tccf-57)	—	—
比較例 A5	94	123	1 × 10 <sup>4</sup>	210(=Tccf+116)	40(=Tccf-54)	97(=Tccf+3)	93(=Tccf-1)
比較例 A6	88	122	1 × 10 <sup>4</sup>	210(=Tccf+122)	40(=Tccf-48)	89(=Tccf+1)	85(=Tccf-3)
比較例 A7	98	125	1 × 10 <sup>5</sup>	210(=Tccf+112)	40(=Tccf-58)	99(=Tccf+1)	95(=Tccf-3)
比較例 A8	95	128	1 × 10 <sup>5</sup>	230(=Tccf+135)	40(=Tccf-55)	97(=Tccf+2)	94(=Tccf-1)
比較例 A9	95	132	1 × 10 <sup>5</sup>	230(=Tccf+135)	40(=Tccf-55)	96(=Tccf+1)	93(=Tccf-2)

※比較例 A4 は成形できなかった

【0143】

幾つかの実施例において、成形品内部の繊維の平均径、および繊維の数を測定した。

【0144】

10

20

30

40

【表 4】

	繊維の平均径 ( $\mu\text{m}$ )	繊維の数 (個/ $100\mu\text{m}^2$ )	CB 温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )
実施例A1	6.7	36	105
実施例C1	5.1	26	104

## 【0145】

10

## &lt; 実験例 2 &gt;

実施例（実施例 A 1）および従来例（比較例 A 1）の樹脂組成物について、貯蔵弾性率（ $G'$ ）および複素粘度（ $E t a^*$ ）を、溶融粘弾性（レオメーター）により測定し、図 9 および図 10 に示した。180 の定温で歪 1% とし、周波数 0.01 ~ 100 rad/s の範囲で測定した。実施例 A 1 の樹脂組成物では、低周波数の領域で、貯蔵弾性率および複素粘度が上昇した。射出成形工程においては、歪硬化剤により、溶融状態での樹脂の硬さが上昇したものと考えられる。

## 【0146】

20

## &lt; 実験例 3 &gt;

（結晶化温度の冷却速度依存性）

実施例（実施例 A 1）および従来例（比較例 A 1）の樹脂組成物について、結晶化挙動を高速示差走査熱量計（Flash DSC；METTLER TOLEDO社製）により調べた（非等温結晶化）。詳しくは、射出成形工程を想定した冷却速度（1 ~ 100 / 秒）において、図 11 B に示す結晶化開始温度（ $T_{on}$ ）、結晶化ピーク温度（ $T_{pc}$ ）、および結晶化終了温度（ $T_{end}$ ）を高速示差走査熱量計（Flash DSC；METTLER TOLEDO社製）により測定し、図 11 A に示した。冷却速度 1 ~ 100 / s では、結晶化温度が 80 以上となった。LCB-PP は歪硬化剤（長鎖分岐型 PP1）のことであり、これの添加によって、結晶化開始温度（ $T_{on}$ ）、結晶化ピーク温度（ $T_{pc}$ ）、および結晶化終了温度（ $T_{end}$ ）等の結晶化温度が上昇した。射出成形工程においては、歪硬化剤により結晶核生成が促進されたものと考えられる。

30

## 【0147】

## &lt; 実験例 4 &gt;

（各結晶化温度での結晶化速度）

実施例（実施例 A 1）および従来例（比較例 A 1）の樹脂組成物について、各結晶化温度での結晶化速度を高速示差走査熱量計（Flash DSC；METTLER TOLEDO社製）により測定した（等温結晶化）。詳しくは、図 12 A に示すように、結晶化温度毎に半結晶化時間をプロットした。半結晶化時間とは、図 12 B に示すように、結晶化による発熱ピーク面積が半分になる時間のことである。射出成形工程において、結晶化温度 80 以上で歪硬化剤の添加により結晶化速度が増加し、結晶化温度が高いほど差が大きくなった。射出成形工程においては、歪硬化剤により、結晶化速度（特に核生成速度）が上昇したものと考えられる。

40

## 【0148】

## &lt; 実験例 5 &gt;

発泡樹脂成形品の寸法を 600 mm x 800 mm 寸法で厚み（コアバック方向）2 mm としたこと、発泡倍率を 2 倍としたこと、および CB 遅延時間を 6 秒としたこと以外、実施例 A 1 と同様の方法により、発泡樹脂成形品を製造した。内部の隅々まで、より十分な繊維化が起きていた。

## 【0149】

## &lt; 実験例 6 &gt;

発泡樹脂成形品の寸法を 600 mm x 800 mm 寸法で厚み（コアバック方向）2 mm

50

としたこと、発泡倍率を2倍としたこと、およびCB遅延時間を6秒としたこと以外、比較例A1と同様の方法により、発泡樹脂成形品を製造した。内部の半分以上の領域で繊維化が全く起こっていなかった。

【0150】

< その他の物性の測定 >

発泡成形品をコアバック方向に対して平行および垂直に切断し、それらの断面の顕微鏡写真を撮影した。

溶融物の結晶化温度  $T_{ccs}$  および  $T_{ccf}$ 、溶融物の  $T_{ccs}$  ( ) での貯蔵弾性率、マトリクス用熱可塑性樹脂の結晶化温度  $T_{cps}$ 、コアバック開始時における溶融物の温度、コアバック開始時における溶融物の貯蔵弾性率、コアバック開始時における溶融物中のセル径、繊維の平均径、繊維の数を前記した方法により測定した。

10

【産業上の利用可能性】

【0151】

本発明に係る成形品の製造方法により製造される成形品は、衝撃吸収材、断熱材、吸音材として有用である。

【符号の説明】

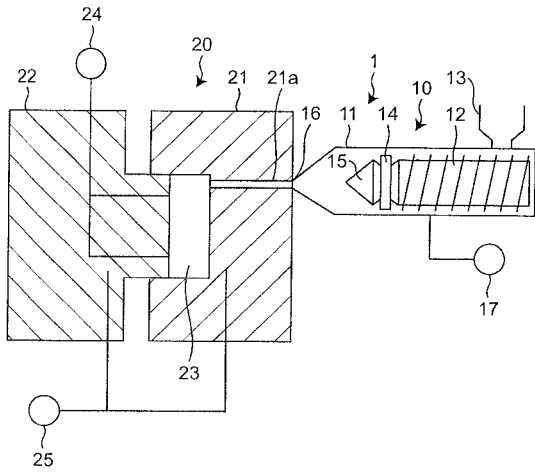
【0152】

- 1 : 発泡射出成形装置
- 10 : スクリューフィーダ
- 11 : シリンダ
- 12 : スクリュー軸
- 13 : ホッパ
- 14 : チェックリング
- 15 : 円錐形状のヘッド
- 16 : ノズル
- 17 : 高圧ガス供給装置
- 20 : 金型装置
- 21 : 固定型
- 22 : 可動型
- 23 : キャビティ
- 24 : 温度圧力センサー
- 25 : 冷却機構
- 30 : 繊維状物
- 31 : 32 : 非環状セル壁痕
- 33 : 環状セル壁

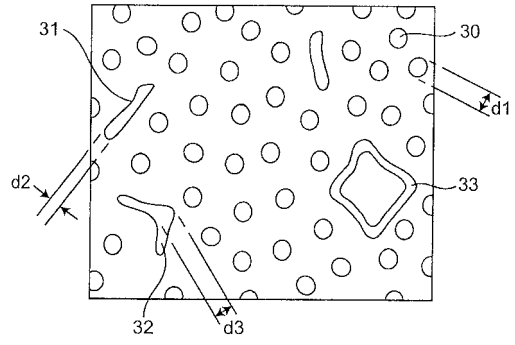
20

30

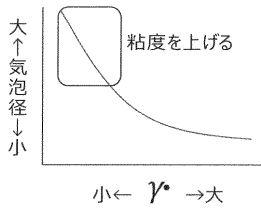
【図 1】



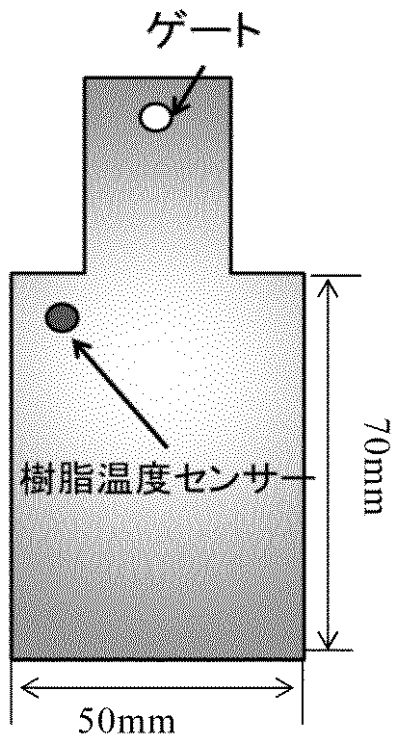
【図 3 A】



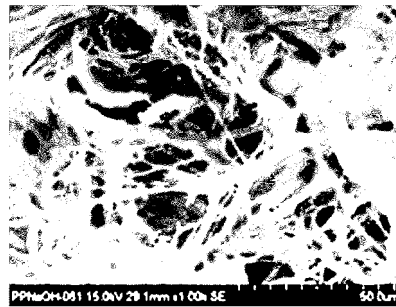
【図 2】



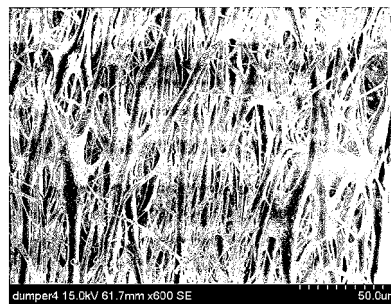
【図 3 B】



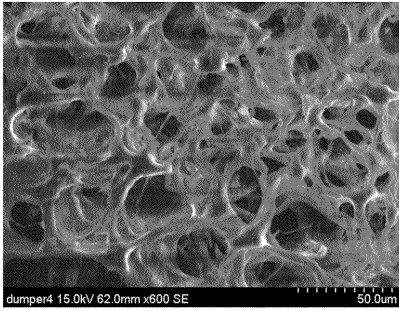
【図 4 A】



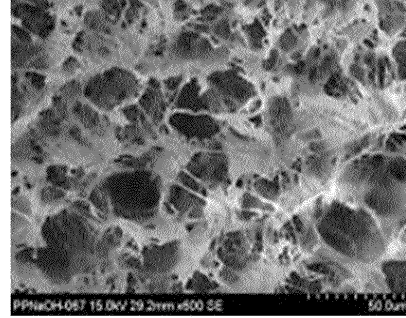
【図 4 B】



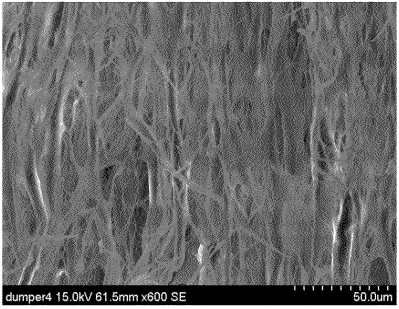
【 図 5 A 】



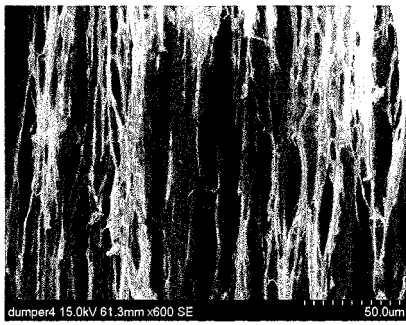
【 図 6 A 】



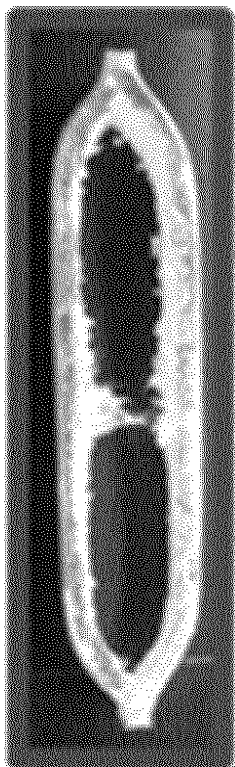
【 図 5 B 】



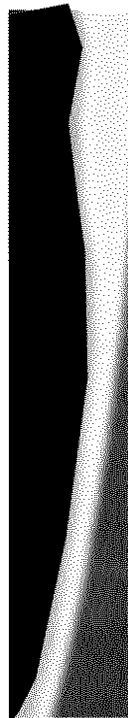
【 図 6 B 】



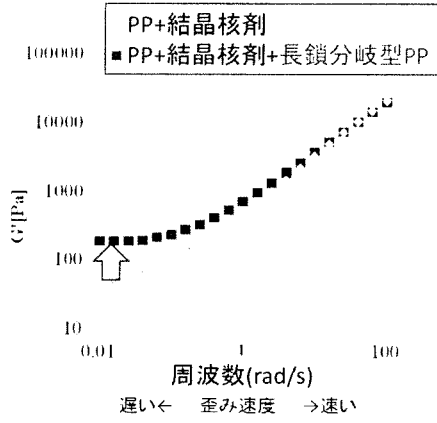
【 図 7 】



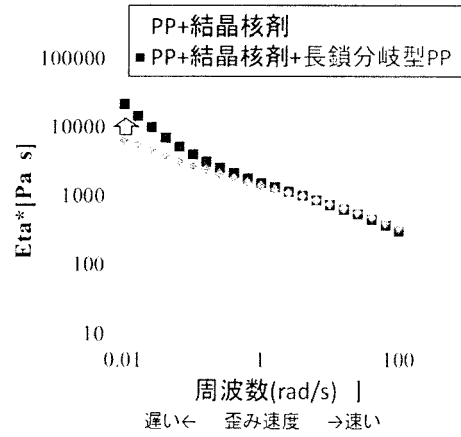
【 図 8 】



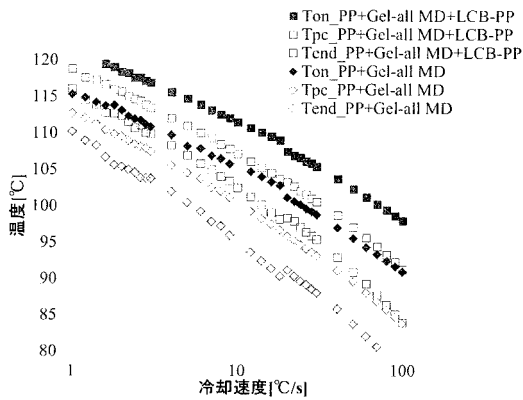
【 図 9 】



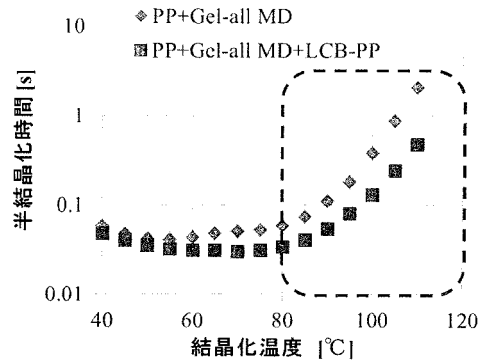
【 図 1 0 】



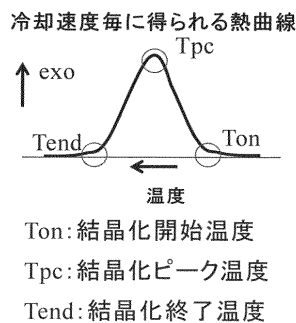
【 図 1 1 A 】



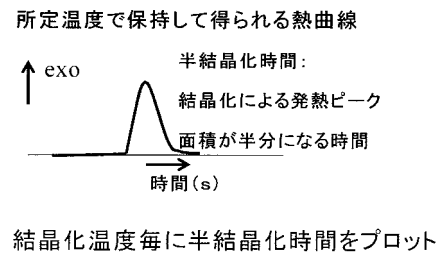
【 図 1 2 A 】



【 図 1 1 B 】



【 図 1 2 B 】



---

フロントページの続き

(72)発明者 小林 めぐみ

広島県安芸郡府中町新地3番1号 マツダ株式会社内

(72)発明者 金子 満晴

広島県安芸郡府中町新地3番1号 マツダ株式会社内

(72)発明者 東中川 圭介

広島県安芸郡府中町新地3番1号 マツダ株式会社内

Fターム(参考) 4F206 AB02 AB03 AH26 AH42 JA04 JA07 JL02 JM04 JM05 JM13

JN25 JN33 JQ81

4F214 AB02 AB03 AH26 AH42 UA08 UB01 UD31 UL13 UL33 UM81

UM90 UW01