

(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2007-191725  
(P2007-191725A)

(43) 公開日 平成19年8月2日(2007.8.2)

(51) Int. Cl. F I テーマコード (参考)  
C08J 9/18 (2006.01) C08J 9/18 CET 4F074

審査請求 有 請求項の数 4 O L (全 8 頁)

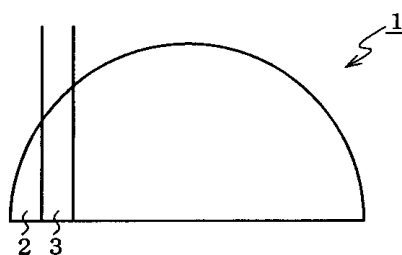
|              |                                     |          |  |
|--------------|-------------------------------------|----------|--|
| (21) 出願番号    | 特願2007-116432 (P2007-116432)        | (71) 出願人 | 000004455<br>日立化成工業株式会社<br>東京都新宿区西新宿2丁目1番1号            |
| (22) 出願日     | 平成19年4月26日(2007.4.26)               | (74) 代理人 | 100086759<br>弁理士 渡辺 喜平                                 |
| (62) 分割の表示   | 特願2003-129890 (P2003-129890)<br>の分割 | (72) 発明者 | 国見 誠<br>千葉県市原市五井南海岸14番地<br>日立化成工業株式会<br>社五井事業所内        |
| 原出願日         | 平成15年5月8日(2003.5.8)                 | (72) 発明者 | 加藤 哲也<br>千葉県市原市五井南海岸14番地<br>日立化成工業株式会<br>社五井事業所内       |
| (31) 優先権主張番号 | 特願2002-280359 (P2002-280359)        | Fターム(参考) | 4F074 AA32 BA36 BA37 BA38 BA39<br>CA35 CC36X DA32 DA33 |
| (32) 優先日     | 平成14年9月26日(2002.9.26)               |          |  |
| (33) 優先権主張国  | 日本国(JP)                             |          |  |

(54) 【発明の名称】 スチレン系発泡性樹脂粒子、発泡ビーズ及び発泡成形品

(57) 【要約】

【課題】 成形品の外観が良好で、発泡成形性に優れたスチレン系発泡性樹脂粒子とその製造方法、さらに、スチレン系発泡ビーズ及び発泡成形品を提供する。

【解決手段】 スチレン系発泡性樹脂粒子を発泡させたスチレン系発泡ビーズにおいて、図1に示すように、半分に切断した発泡ビーズ1の表面から中心に向かって等間隔に、最表面層部分の発泡セル1ヶ分の厚みで最表面層部分2と層部分3を切り取り、それぞれの重量平均分子量を測定した際に、最表面層部分2の重量平均分子量が、最表面層部分2及び層部分3を合わせた表面層部分の重量平均分子量より低下しないことを特徴とするスチレン系発泡性樹脂粒子。このスチレン系発泡性樹脂粒子では、最表面層部分において、低分子量物の発生が抑制されるため、外観が良好な発泡成形品を得ることができる。



【選択図】 図1

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

スチレン系発泡性樹脂粒子を発泡させたスチレン系発泡ビーズにおいて、図 1 に示すように、半分に切断した発泡ビーズ 1 の表面から中心に向かって等間隔に、最表面層部分の発泡セル 1 ヶ分の厚みで最表面層部分 2 と層部分 3 を切り取り、それぞれの重量平均分子量を測定した際に、最表面層部分 2 の重量平均分子量が、最表面層部分 2 及び層部分 3 を合わせた表面層部分の重量平均分子量より低下しないことを特徴とするスチレン系発泡性樹脂粒子。

## 【請求項 2】

スチレン系単量体の懸濁重合において、

少なくとも重合率 60% 以上のとき、反応槽内の酸素濃度を 7 体積% 以下に保ちながら重合反応を進め、

重合反応の完了前または重合反応の完了後に、発泡剤を含浸するスチレン系発泡性樹脂粒子の製造方法により得られることを特徴とするスチレン系発泡性樹脂粒子。

## 【請求項 3】

請求項 1 又は 2 記載のスチレン系発泡性樹脂粒子を発泡させて得られることを特徴とするスチレン系発泡ビーズ。

## 【請求項 4】

請求項 3 記載のスチレン系発泡ビーズを成形させて得られることを特徴とするスチレン系発泡成形品。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、スチレン系発泡性樹脂粒子とその製造方法、さらに、スチレン系発泡ビーズ及び発泡成形品に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

スチレン系発泡性樹脂は、優れた断熱性、経済性、衛生性を特徴として、多くの食品容器、梱包材、緩衝材等に用いられている。これらの発泡成形品は、スチレン系発泡性樹脂粒子を、スチーム等により加熱、所望の嵩密度まで予備発泡し、熟成工程を経た後、成形金型に充填し、再度加熱発泡成形する方法により製造される。このスチレン系発泡性樹脂粒子は、発泡成形性に優れ、成形品としたときの成形品外観が良好であることが求められている。

## 【0003】

従来、発泡成形品の外観を良好とするためには、成形金型に充填されたスチレン系発泡ビーズを加熱発泡成形する際に、各ビーズ間の空隙を完全に無くすことが必要とされていた。しかし、ビーズ間の空隙を完全に無くすことは困難であった。そこで、空隙をできる限り少なくするため、スチレン系発泡性樹脂粒子自体の特性改善や成形機等の機能を含めた成形技術的な改善が行われてきた。

## 【0004】

例えば、スチレン系発泡性樹脂粒子自体の特性改善においては、樹脂粒子を可塑化する可塑剤の種類や添加量を調整する方法や、分子量を低分子量化する等の調整が行われてきた。しかし、これらの方法は、樹脂粒子の耐熱性を低下させることにつながり、成形時の加熱発泡により、成形体の表面が溶融し、空隙が増加するといった欠点があった。

## 【0005】

また、成形機等の機能を含めた成形技術的な改善においては、成形機的には、加熱工程における制御方法を検討し、スチームをより効率的に用いる方法が採用されている。さらに、成形金型では、スリット数を増加する等により、同様にスチームをより効果的に用いる方法が検討されている。しかし、これらの方法は、機械改造費や金型改造費等の金銭的

10

20

30

40

50

付加が大きく、これら全てを一度に改善することが困難であるという欠点が挙げられる。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、成形品の外観が良好で、発泡成形性に優れたスチレン系発泡性樹脂粒子とその製造方法、さらに、スチレン系発泡ビーズ及び発泡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】

本発明の第1の態様によれば、スチレン系単量体の懸濁重合において、少なくとも重合後期のとき、反応槽内を低酸素濃度に保ちながら重合反応を進め、重合反応の完了前または重合反応の完了後に、発泡剤を含浸するスチレン系発泡性樹脂粒子の製造方法が提供される。

10

【0008】

本発明の第2の態様によれば、スチレン系単量体の懸濁重合において、重合開始より、反応槽内を低酸素濃度に保ちながら重合反応を進め、重合反応の完了前又は重合反応の完了後に、易揮発性発泡剤を含浸することを特徴とするスチレン系発泡性樹脂粒子の製造方法が提供される。

【0009】

本発明の第3の態様によれば、上記の製造方法により得られることを特徴とするスチレン系発泡性樹脂粒子が提供される。

20

【0010】

本発明の第4の態様によれば、上記のスチレン系発泡性樹脂粒子を発泡させて得られることを特徴とするスチレン系発泡ビーズが提供される。

【0011】

本発明の第5の態様によれば、上記のスチレン系発泡ビーズを成形させて得られることを特徴とするスチレン系発泡成形品が提供される。

【発明の効果】

【0012】

本発明によれば、成形品の外観が良好で、発泡成形性に優れたスチレン系発泡性樹脂粒子とその製造方法、さらに、スチレン系発泡ビーズ及び発泡成形品を提供できる。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

本発明のスチレン系発泡性樹脂粒子、発泡ビーズ及び発泡成形品について詳しく説明する。

本発明の製造方法においては、スチレン系単量体を懸濁重合する。

スチレン系単量体として、スチレン、又はスチレンを主成分とし、 $\alpha$ -メチルスチレン、クロルスチレン、ビニルトルエン等のスチレン誘導體、アクリル酸メチル、アクリル酸メチル、アクリル酸ブチル等のアクリル酸エステル類、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル等のメタクリル酸エステル類との混合単量体を使用できる

40

【0014】

懸濁重合には、従来公知の方法を採用することができる。

核無しでスチレン系単量体を重合する方法では、一般に、分散剤を含む水性媒体中に、有機過氧化物等の触媒を溶解したスチレン系単量体を分散してラジカルを発生させて重合を行う。

【0015】

分散剤として、難溶性無機塩と界面活性剤を併用してもよいし、有機分散剤等従来公知のものを使用することができる。

難溶性無機塩として、リン酸マグネシウム、リン酸三カルシウム等が使用できる。界面

50

活性剤として、オレイン酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、その他懸濁重合に一般的に使用されるアニオン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤のいずれでも使用できる。有機分散剤として、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、メチルセルロース等が使用できる。

有機過酸化物は、10時間半減分解温度が50～100である従来公知のものを使用できる。例えば、ラウロイルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、t-ブチルパーオキシベンゾエート、t-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネイト等がある。有機過酸化物は、重合性単量体に対して、0.001重量%～0.5重量%使用されるのが好ましい。有機過酸化物は、一又は二以上用いることができる。

#### 【0016】

10

全体の分子量は、触媒濃度を調整するか、連鎖移動剤を併用するか、又はこれら両方により調整できる。

連鎖移動剤としては、オクチルメルカプタン、ドデシルメルカプタン、 $\alpha$ -メチルスチレンダイマー等の従来公知のものが使用できる。連鎖移動剤の添加量は、重合性単量体に対して、20ppm～100ppm使用することが好ましい。

#### 【0017】

本発明の製造方法においては、少なくとも重合後期に、反応槽内を低酸素濃度に保ちながら反応を進め、重合反応の完了前又は重合反応の完了後に、易揮発性発泡剤を含浸する。

この方法では、重合開始又は重合途中より、反応槽内を低酸素濃度にしてもよいが、少なくとも重合後期には低酸素濃度にする。好ましくは、重合率が60%以上、より好ましくは60%以上97%未満で低酸素濃度にする。

20

一般に、反応槽内に酸素が存在した状態で重合が進む場合、スチレン系樹脂粒子中の低分子量物の形成量は増加する。特に、重合後期においては、残存する少ない重合触媒やラジカルを停止するため、スチレン系樹脂粒子表面層で低分子量物が形成され易く、そのため、成形品の外観を損なうこととなる。

一方、本発明の製造方法では、重合後期、又は重合開始より、反応槽内を低酸素濃度に保っているため、このような低分子量物の発生を抑制することが可能となる。酸素濃度は、好ましくは7体積%以下に保ち、より好ましくは1体積%以下に保つ。酸素濃度は、窒素等の不活性ガスで置き換えることにより調節できる。

30

#### 【0018】

懸濁重合温度は、一般に、80～95である。最終的に得られるスチレン系発泡性樹脂粒子において残存するスチレン系単量体の量を少なくするという、工業的な製造効率からは、重合温度は90以上が好ましい。

#### 【0019】

本発明の製造方法においては、水分散液の水素イオン濃度が8～10で重合を開始させ、重合率20%～50%で、少なくとも1回以上の難溶性無機塩を追加することが好ましい。水分散液は連続相であることが好ましい。

水素イオン濃度が上記の範囲外であると、懸濁重合終了時の粒度分布がシャープとならない恐れがある。水素イオン濃度は、塩基性無機塩により調節することができる。

40

また、同様の理由により、重合率20%～50%で難溶性無機塩を追加することができる。

難溶性無機塩は、少なくとも一回以上、例えば、2～3回追加することができる。また、難溶性無機塩は、さらに重合が進んでから追加することもできる。

#### 【0020】

易揮発性発泡剤は、重合反応の完了前又は完了後に、スチレン系樹脂粒子に含浸する。

易揮発性発泡剤としては、プロパン、イソブタン、ノルマルブタン、イソペンタン、ノルマルペンタン、シクロペンタン等の脂肪族炭化水素の中から選ばれる。また、発泡助剤として、脂肪族炭化水素の他に、シクロヘキサン等の脂環式炭化水素や芳香族炭化水素を、易揮発性発泡剤と併用することもできる。

50

## 【0021】

重合に際し、溶剤、可塑剤、発泡セル造核剤、充填剤、難燃剤、難燃助剤、滑剤、着色剤等、スチレン系発泡性樹脂粒子を製造する際に用いられる添加剤を、必要に応じて適宜使用してもよい。

## 【0022】

スチレン系発泡性樹脂粒子は、発泡剤の含浸が完了し、重合系内より排出され、さらに脱水乾燥した後、必要に応じて表面被覆剤を被覆することができる。かかる被覆剤は、従来公知である発泡スチレン系樹脂粒子に用いられるものが適用できる。例えば、ジnkステアレート、ステアリン酸トリグリセライド、ステアリン酸モノグリセライド、ひまし硬化油、アミド化合物、シリコーン類、静電防止剤等である。

10

## 【0023】

尚、本発明の製造方法において、スチレン系発泡性樹脂粒子または、再生スチレン系樹脂粒子を核として用いたシード重合法を適用することもできる。この方法においても、上述したように、酸素濃度を低く制御する。

## 【0024】

通常、懸濁重合により製造されるスチレン系発泡性樹脂粒子では、重量平均分子量（分子量）は、重合触媒の量により決定され、粒子中心部、中間部、及び表層部の分子量は、ほぼ一定であるが、反応槽内の酸素濃度を制御して低下させることなく重合が進む場合、上述したように、スチレン系樹脂粒子表面層で低分子量物が形成され易くなるため、スチレン系発泡ビーズ内の発泡セルサイズの範囲で分子量を比較した場合、最表面部分の分子量は低下する。

20

しかしながら、本発明により製造されるスチレン系発泡性樹脂粒子では、このような低分子量物の発生が抑制されるため、酸素濃度を制御しない通常の重合により製造される発泡成形品に比較し、外観が良好な発泡成形品を得ることができる。

## 【0025】

本発明のスチレン系発泡性樹脂粒子の平均粒子径は、通常、0.05～2.0mmである。

## 【0026】

本発明のスチレン系発泡ビーズは、スチレン系発泡性樹脂粒子を発泡して製造する。また、本発明のスチレン系発泡成形品は、この発泡ビーズを成形して製造する。

30

一般には、スチレン系発泡性樹脂粒子を、スチーム等により加熱して所定の嵩密度まで予備発泡し、熟成工程を経て発泡ビーズを製造する。その後、発泡ビーズを成形金型に充填し、再度加熱発泡成形して、発泡成形品を製造する。

## 【0027】

本発明では、スチレン系発泡性樹脂粒子の発泡成形性を保ちながら、それから得られる成形品外観を良好にさせることができる。本発明の成形品は、食品容器、梱包材、緩衝材等に好適に使用できる。

## 【実施例】

## 【0028】

実施例及び比較例における特性評価方法は、以下の通りである。

40

## (1) 重量平均分子量（分子量）

スチレン系発泡性樹脂粒子の分子量は、粒子を発泡させて測定した。

スチレン系発泡性樹脂粒子を、飽和水蒸気中で、嵩倍数80ml/gに発泡した。

スチレン系発泡ビーズの分子量は、以下のようにして測定した。

まず、発泡ビーズ（平均粒子径：3.0mm）を5～6ヶ準備し、それぞれ半分に切断した。次に、図1に示すように、半分に切断した発泡ビーズ1の表面から中心に向かって等間隔に、発泡セル1ヶ分の厚みで、層部分2及び層部分3を、顕微鏡の下で確認しながら切り取った。最表面層部分（層部分2）と、表面層部分（層部分2及び3を合わせた部分）の分子量を測定した。最表面層部分は、発泡セル1ヶ分の部分であり、表面層部分は、発泡セル2ヶ分の部分である。表面層部分の分子量は、層部分2及び3の分子量の平均

50

値として求めた。

本実施例において、最表面層部分の発泡セル1ヶ分とは、およそ50～100 $\mu$ mの大きさを示し、表面層部分の発泡セル2ヶ分とは、およそ100～200 $\mu$ mの大きさを示す。

尚、分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフ(GPC)法により、以下の装置及び条件で測定した。

測定装置：(株)日立製作所社製

溶離液：THF、流量：2ml/分

検出器：UV 220nm

カラム：日立化成工業(株)社製 GL-R400M 2本

10

【0029】

(2)発泡性

発泡性は、スチレン系発泡性樹脂粒子の揮発性成分量が7.0重量%のときの100沸騰水中で3分間発泡させた際の嵩密度(発泡度)を測定した。

【0030】

(3)外観(表面平滑率)

スチレン系発泡性樹脂粒子を、日立テクノプラント(株)製、HBP-700発泡機を用いて、嵩密度が60ml/gとなるように発泡させて、発泡ビーズを得た。さらに、この発泡ビーズを、ダイセン工業(株)製、VS-500成形機を用い、スチーム圧力0.08MPaで実施して、550mm $\times$ 335mm $\times$ 150mmの成形品を得た。この成形品の表面部分に、黒色印刷インクをローラーで薄く塗り、この表面部分を画像処理装置にかけた。このとき、表面部分の空隙には印刷インクが塗布されないことから、全塗布面積に対する黒色部分の面積を求め、表面平滑率とし、これを外観の評価数値とした。

20

【0031】

実施例1

攪拌機付属の14リットルオートクレーブ中に、純水6,000g、燐酸三カルシウム9g、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ0.3gを入れ、230回転/分で攪拌しながら仕込んだ。このときの水素イオン濃度は8.0であった。

続いて、スチレン6,000g、ベンゾイルパーオキシド20.8g(Wet75%)、t-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネイト2.4g、エチレンビスアミド3g

30

【0032】

仕込み完了後、重合槽内を密閉し、ブロー用配管を開放した後、窒素を流し、酸素濃度が6.5体積%となった段階でブロー用配管を閉めた。90 $^{\circ}$ まで昇温し、昇温完了2時間及び3時間後、それぞれ燐酸三カルシウムを3g追加した。このときの重合率は、それぞれ、34%、43%であった。

【0033】

引き続き、90 $^{\circ}$ で3時間保温した時点で、再度燐酸三カルシウム6gとドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ0.3gを追加した。このときの重合槽内における酸素濃度を測定した結果、5.8体積%であった。その後、100 $^{\circ}$ に1時間かけて昇温した。

40

【0034】

引き続き、シクロヘキサン90g、さらに1時間後に、ブタン(イソブタン/ノルマルブタン比=4/6)420gを1時間で圧入し、さらに4時間保温した。その後、室温まで冷却し、オートクレーブより取り出した。

【0035】

取り出したスラリーを、洗浄、脱水、乾燥と各工程を行った後、14メッシュ通過、26メッシュ残で分級し、さらに、ジンクスチアレート0.08%、ひまし硬化油0.05%、ジメチルシリコン0.02%を表面被覆し、スチレン系発泡性樹脂粒子(平均粒子径：0.85 $\mu$ m)を得た。分子量及び特性の測定結果を表1に示す。

【0036】

50

## 実施例 2

仕込み完了から 90 での重合が完了するまで、重合槽内に窒素を流し続け、重合槽内の酸素濃度を 0.1 体積% 以下で制御した以外は、実施例 1 と同様に行い、スチレン系発泡性樹脂粒子（平均粒子径：0.85 mm）を得た。分子量及び特性の測定結果を表 1 に示す。

【0037】

## 比較例 1

攪拌機付属の 14 リットルオートクレーブ中に、純水 6,000 g、燐酸三カルシウム 9 g、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ 0.3 g を入れ、230 回転/分で攪拌しながら仕込んだ。このときの水素イオン濃度は 8.0 であった。

続いて、スチレン 6,000 g、ベンゾイルパーオキシド 20.8 g（Wet 75%）、t-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネイト 2.4 g、エチレンビスアミド 3 g を攪拌しながら仕込んだ。

【0038】

仕込み完了後、90 まで昇温し、ブロー用配管を開放して重合を進めた。このとき、重合槽内の酸素濃度は、20.7 体積% であった。昇温完了 2 時間及び 3 時間後、それぞれ燐酸三カルシウムを 3 g 追加した。このときの重合率は、それぞれ、33%、42% であった。

【0039】

引き続き、90 で 3 時間保温した時点で、再度燐酸三カルシウム 6 g とドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ 0.3 g を追加した。このときの重合槽内における酸素濃度を測定した結果、15.8 体積% であった。その後、100 に 1 時間かけて昇温した。発泡剤の含浸以降は、実施例 1 と同様に行い、スチレン系発泡性樹脂粒子（平均粒子径：0.85 mm）を得た。分子量及び特性の測定結果を表 1 に示す。

【0040】

【表 1】

|      |                                  | 実施例 1   | 実施例 2   | 比較例 1   |
|------|----------------------------------|---------|---------|---------|
| 重合条件 | 反応槽内の酸素濃度（仕込み後）<br>（体積%）         | 6.5     | 0.1     | 20.7    |
|      | 反応槽内の酸素濃度（重合終了時）<br>（体積%）        | 5.8     | 0.1     | 15.8    |
| 評価結果 | 最表面層部分（発泡セル 1 ヶ分の部分）<br>の重量平均分子量 | 301,000 | 306,000 | 295,000 |
|      | 表面層部分（発泡セル 2 ヶ分の部分）<br>の重量平均分子量  | 298,000 | 299,000 | 299,000 |
|      | 外観（表面平滑率）（%）                     | 93      | 96      | 85      |
|      | 発泡性（ml/g）                        | 68      | 68      | 68      |

【図面の簡単な説明】

【0041】

【図 1】本発明の発泡ビーズの最表面層部分と表面層部分を説明するための図である。

【 図 1 】

