

(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2020-50784
(P2020-50784A)

(43) 公開日 令和2年4月2日(2020.4.2)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
CO8J 9/18 (2006.01)		CO8J	9/18 CET	4FO74
CO8L 25/08 (2006.01)		CO8L	25/08	4J002
CO8L 23/04 (2006.01)		CO8L	23/04	
CO8L 23/08 (2006.01)		CO8L	23/08	
CO8J 9/20 (2006.01)		CO8J	9/20 CES	
審査請求 未請求 請求項の数 9 OL (全 22 頁)				

(21) 出願番号 特願2018-182395 (P2018-182395)
(22) 出願日 平成30年9月27日 (2018.9.27)

(71) 出願人 000002440
積水化成成品工業株式会社
大阪府大阪市北区西天満二丁目4番4号
(74) 代理人 100065248
弁理士 野河 信太郎
(74) 代理人 100159385
弁理士 甲斐 伸二
(74) 代理人 100163407
弁理士 金子 裕輔
(74) 代理人 100166936
弁理士 稲本 潔
(72) 発明者 大脇 皓樹
大阪府大阪市北区西天満二丁目4番4号
積水化成成品工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 複合樹脂粒子、発泡性粒子、発泡粒子及び発泡成形体

(57) 【要約】

【課題】機械強度及び耐熱性が改善された発泡成形体を成形加工性よく製造可能な複合樹脂粒子を提供することを課題とする。

【解決手段】高密度ポリエチレン系樹脂とカルボニル基を有するエチレン系共重合体とポリスチレン系樹脂とを含む発泡用の複合樹脂粒子であって、高密度ポリエチレン系樹脂とカルボニル基を有するエチレン系共重合体とポリスチレン系樹脂とが、以下の質量比：(i) 前記高密度ポリエチレン系樹脂とカルボニル基を有するエチレン系共重合体の合計量 / ポリスチレン系樹脂 = 5 / 95 ~ 40 / 60、(ii) 前記高密度ポリエチレン系樹脂 / カルボニル基を有するエチレン系共重合体 = 5 / 95 ~ 50 / 50 で含まれ、前記複合樹脂粒子は、その表面をATR法により赤外分光分析することで得られる赤外線吸収スペクトルから算出された 2850 cm^{-1} の吸光度 (D2850) と 698 cm^{-1} の吸光度 (D698) との比である表面吸光度比 D1 (D698 / D2850) と、前記複合樹脂粒子に由来する発泡粒子の融着体から構成される発泡成形体の表面をATR法により赤外分光分析することで得られる赤外線吸収スペクトルから算出された 2850 cm^{-1} の吸光度 (D2850) 及び 698 cm^{-1} の吸光度 (D698) との比である表面吸光度比 D2 (D698 / D2850) とが、 $D1 = 0.5 \sim 2.5$ 、 $D2 / D1 = 0.1 \sim 0.95$ を示す構造を有し、前記高密度ポリエチレン系樹脂が、 $935 \sim 960\text{ kg / m}^3$ の密度を有することを特徴とする複合樹脂粒子により上記課題を解決する。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

高密度ポリエチレン系樹脂とカルボニル基を有するエチレン系共重合体とポリスチレン系樹脂とを含む発泡用の複合樹脂粒子であって、

高密度ポリエチレン系樹脂とカルボニル基を有するエチレン系共重合体とポリスチレン系樹脂とが、以下の質量比：

(i) 前記高密度ポリエチレン系樹脂とカルボニル基を有するエチレン系共重合体の合計量 / ポリスチレン系樹脂 = 5 / 95 ~ 40 / 60、

(i i) 前記高密度ポリエチレン系樹脂 / カルボニル基を有するエチレン系共重合体 = 5 / 95 ~ 50 / 50

で含まれ、

前記複合樹脂粒子は、

- ・その表面を A T R 法により赤外分光分析することで得られる赤外線吸収スペクトルから算出された 2850 cm^{-1} の吸光度 (D 2850) と 698 cm^{-1} の吸光度 (D 698) との比である表面吸光度比 D 1 (D 698 / D 2850) と、

- ・前記複合樹脂粒子に由来する発泡粒子の融着体から構成される発泡成形体の表面を A T R 法により赤外分光分析することで得られる赤外線吸収スペクトルから算出された 2850 cm^{-1} の吸光度 (D 2850) 及び 698 cm^{-1} の吸光度 (D 698) との比である表面吸光度比 D 2 (D 698 / D 2850) とが、下記値：

D 1 = 0 . 5 ~ 2 . 5、

D 2 / D 1 = 0 . 1 ~ 0 . 95

を示す構造を有し、

前記高密度ポリエチレン系樹脂が、 $935 \sim 960\text{ kg / m}^3$ の密度を有することを特徴とする複合樹脂粒子。

【請求項 2】

前記カルボニル基を有するエチレン系共重合体がエチレン酢酸ビニル共重合体であり、前記エチレン酢酸ビニル共重合体が酢酸ビニル由来成分を 1 ~ 20 質量% 含む請求項 1 に記載の複合樹脂粒子。

【請求項 3】

前記高密度ポリエチレンが、 40 mN 以上の 160 における溶融張力を有する請求項 1 又は 2 に記載の複合樹脂粒子

【請求項 4】

前記複合樹脂粒子が、高密度ポリエチレンとエチレン酢酸ビニル共重合体とを含む種粒子と、前記種粒子に含浸重合したスチレン系モノマー由来のポリスチレン系樹脂とを含む請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 つに記載の複合樹脂粒子。

【請求項 5】

前記高密度ポリエチレンの融点 (T 1) と前記エチレン酢酸ビニル共重合体の融点 (T 2) の差が $10 \sim 40$ であり、かつ前記種粒子の軟化温度 (T 3) が $110 \sim 125$ である請求項 4 に記載の複合樹脂粒子。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 つに記載の複合樹脂粒子と、発泡剤とを含む発泡性粒子。

【請求項 7】

請求項 6 に記載の発泡性粒子を発泡させて得られた発泡粒子。

【請求項 8】

請求項 7 に記載の発泡粒子を発泡成形させて得られた発泡成形体。

【請求項 9】

前記発泡成形体が、自動車部材用、部品梱包材用又は緩衝材用である請求項 8 に記載の発泡成形体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

20

30

40

50

【0001】

本発明は、複合樹脂粒子、発泡性粒子、発泡粒子及び発泡成形体に関する。具体的には、本発明は、機械強度及び耐熱性が改善された発泡成形体を成形加工性よく製造可能な複合樹脂粒子、その複合樹脂粒子に由来する発泡性粒子、発泡粒子及び発泡成形体に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、樹脂成分としてポリスチレン系樹脂を含む発泡成形体が、成形加工性、断熱性、耐衝撃性、緩衝性等の優れた物性を有するため、包装用緩衝材、自動車用構造部材、建築用部材等として幅広く使用されている。

緩衝材の用途では、発泡成形体にはより高い耐衝撃性が特に求められるようになってきている。そのため、このような特性を満たすものとして、樹脂成分としてポリスチレン系樹脂及びポリエチレン系樹脂を含む発泡成形体が提案されている（特許第6185872号公報：特許文献1）。

特許文献1には、種粒子100質量部と、種粒子にスチレン系モノマーを含浸重合させて得られたスチレン系重合体100～500質量部とからなる樹脂分を含む複合樹脂粒子に由来する発泡成形体が記載されている。また、種粒子は、高密度ポリエチレン100質量部とエチレン共重合体20～100質量部との混合樹脂を含み、

高密度ポリエチレンが、 $935 \sim 960 \text{ kg/m}^3$ の密度と $115 \sim 130$ の軟化温度を有し、

エチレン共重合体が、アクリル酸アルキルエステル及び脂肪族飽和モノカルボン酸ビニルから選択されるエステル系モノマーとエチレンとの共重合体であり、エステル系モノマー由来成分を1～20質量%含み、 $75 \sim 110$ の軟化温度を有し、

アクリル酸アルキルエステルが、アクリル酸メチル及びアクリル酸エチルから選択され、

脂肪族飽和モノカルボン酸ビニルが、酢酸ビニル及びプロピオン酸ビニルから選択される、と記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】特許第6185872号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

特許文献1の実施例ではエチレン酢酸ビニル共重合体がエチレン共重合体として使用されている。しかし、特許文献1は、高密度ポリエチレン系樹脂量に対するエチレン共重合体量が少ないため、複合樹脂粒子に由来する発泡成形体の機械強度及び耐熱性、発泡成形体を製造する際の成形加工性に改善の余地があった。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明者は、鋭意検討の結果、エチレン共重合体の存在位置を特定の範囲内とすることで、エチレン酢酸ビニル共重合体のようなカルボニル基を有するエチレン共重合体を多く使用しても、発泡成形体の機械強度及び耐熱性、発泡成形体を製造する際の成形加工性を改善できることを見出し、本発明に至った。

【0006】

かくして本発明によれば、高密度ポリエチレン系樹脂とカルボニル基を有するエチレン系共重合体とポリスチレン系樹脂とを含む発泡用の複合樹脂粒子であって、

高密度ポリエチレン系樹脂とカルボニル基を有するエチレン系共重合体とポリスチレン系樹脂とが、以下の質量比：

(i) 前記高密度ポリエチレン系樹脂とカルボニル基を有するエチレン系共重合体の合計

10

20

30

40

50

量 / ポリスチレン系樹脂 = 5 / 95 ~ 40 / 60、

(i i) 前記高密度ポリエチレン系樹脂 / カルボニル基を有するエチレン系共重合体 = 5 / 95 ~ 50 / 50

で含まれ、

前記複合樹脂粒子は、

・ その表面を ATR 法により赤外分光分析することで得られる赤外線吸収スペクトルから算出された 2850 cm^{-1} の吸光度 (D 2850) と 698 cm^{-1} の吸光度 (D 698) との比である表面吸光度比 D 1 (D 698 / D 2850) と、

・ 前記複合樹脂粒子に由来する発泡粒子の融着体から構成される発泡成形体の表面を ATR 法により赤外分光分析することで得られる赤外線吸収スペクトルから算出された 2850 cm^{-1} の吸光度 (D 2850) 及び 698 cm^{-1} の吸光度 (D 698) との比である表面吸光度比 D 2 (D 698 / D 2850) とが、下記値：

D 1 = 0.5 ~ 2.5、

D 2 / D 1 = 0.1 ~ 0.95

を示す構造を有し、

前記高密度ポリエチレン系樹脂が、 $935 \sim 960\text{ kg / m}^3$ の密度を有することを特徴とする複合樹脂粒子が提供される。

【 0007 】

また、本発明によれば、上記複合樹脂粒子と、発泡剤とを含む発泡性粒子が提供される。

更に、本発明によれば、上記発泡性粒子を発泡させて得られた発泡粒子が提供される。

また、本発明によれば、上記発泡粒子を発泡成形させて得られた発泡成形体が提供される。

【 発明の効果 】

【 0008 】

本発明によれば、機械強度及び耐熱性が改善された発泡成形体を成形加工性よく製造可能な複合樹脂粒子を提供できる。

以下のいずれかの場合、より機械強度及び耐熱性が改善された発泡成形体を成形加工性よく製造可能な複合樹脂粒子を提供できる。

(1) カルボニル基を有するエチレン系共重合体がエチレン酢酸ビニル共重合体であり、エチレン酢酸ビニル共重合体が酢酸ビニル由来成分を 1 ~ 20 質量 % 含む。

(2) 高密度ポリエチレンが、 40 mN 以上の 160 における溶融張力を有する。

(3) 複合樹脂粒子が、高密度ポリエチレンとエチレン酢酸ビニル共重合体とを含む種粒子と、種粒子に含浸重合したスチレン系モノマー由来のポリスチレン系樹脂とを含む。

(4) 高密度ポリエチレンの融点 (T 1) とエチレン酢酸ビニル共重合体の融点 (T 2) の差が $10 \sim 40$ であり、かつ種粒子の軟化温度 (T 3) が $110 \sim 125$ である。

【 発明を実施するための形態 】

【 0009 】

(複合樹脂粒子)

複合樹脂粒子は、高密度ポリエチレン系樹脂とカルボニル基を有するエチレン系共重合体とポリスチレン系樹脂とを含む。なお、「複合」とは、粒子中に高密度ポリエチレン系樹脂とポリスチレン系樹脂とが存在することを意味する。

【 0010 】

(1) 高密度ポリエチレン系樹脂

高密度ポリエチレン系樹脂は、 $935 \sim 960\text{ kg / m}^3$ の密度を有する。

高密度ポリエチレン系樹脂の密度が 935 kg / m^3 未満の場合、発泡成形体の衝撃吸収性が低下することがある。 960 kg / m^3 より高い場合、重合工程時に樹脂成分が十分に軟化せず、複合樹脂粒子に由来する発泡性粒子が十分な発泡性を有さないことがある。密度は $935 \sim 950\text{ kg / m}^3$ であることが好ましく、 $935 \sim 940\text{ kg / m}^3$ であることがより好ましい。

高密度ポリエチレン系樹脂は、160における溶融張力が40mN以上であり、MFRが2.5g/10分以下であることが好ましい。

また、高密度ポリエチレン系樹脂は、エチレンと炭素数3~8の α -オレフィンの共重合体であることが好ましい。高密度ポリエチレン系樹脂には、市販品を使用できる。市販品としては、例えば、TOSOH-HMS 10S65B(東ソー社製)、ノバテックHD HY540(日本ポリエチレン社製)等が挙げられる。

なお、例えばニポロンZ ZF260(東ソー社製)やニポロンL M50(東ソー社製)等の密度 935kg/m^3 以上の直鎖状低密度ポリエチレン系樹脂が市販されているが、高密度ポリエチレン系樹脂に代えて、この直鎖状低密度ポリエチレン系樹脂を使用したとしても、機械強度及び耐熱性が十分改善された発泡成形体を成形加工性よく製造可能な複合樹脂粒子を得ることはできない。

10

【0011】

(2)カルボニル基を有するエチレン系共重合体

カルボニル基を有するエチレン系共重合体(以下、エチレン系共重合体ともいう)は、上記ポリエチレン系樹脂を含まない。カルボニル基を有するエチレン系共重合体としては、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-アクリル酸アルキルエステル共重合体、エチレン-メタクリル酸共重合体、エチレン-メタクリル酸アルキルエステル共重合体等が挙げられる。エチレン系共重合体は、エチレン酢酸ビニル共重合体が好ましい。エチレン酢酸ビニル共重合体は、酢酸ビニル由来成分を1~20質量%含むことが好ましい。酢酸ビニル由来成分の含有量が、1質量%未満の場合、発泡成形性が悪化し十分な成型加工性の向上効果が期待できないことがある。20質量%より多い場合、発泡成形体の強度が低下し十分な衝撃吸収性が付与できないことがある。含有量は、5~15質量%であることが好ましく、8~12質量%であることがより好ましい。

20

【0012】

(3)ポリスチレン系樹脂

ポリスチレン系樹脂としては、スチレン単独重合体、又はスチレン単量体を主成分とし、スチレン単量体と共重合可能な他の単量体成分との共重合体等が挙げられる。ここで、主成分とは、スチレン単量体が全単量体成分100質量部中に50質量部以上、好ましくは60質量部以上、より好ましくは70質量部以上を占めることを意味する。

ポリスチレン系樹脂中に含まれる共重合体成分を与える他の単量体としては、所望の物性に影響を与えない限り、公知の単量体を使用できる。具体的には、環状オレフィン系単量体、ジエン系単量体、塩化ビニル、塩化ビニリデン、アクリロニトリル、酢酸ビニル、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸メチル、無水マレイン酸及びメチルスチレンのようなビニル系単量体を挙げることができる。また、これらは1種又は2種以上で使用できる。

30

【0013】

(4)高密度ポリエチレン系樹脂とカルボニル基を有するエチレン系共重合体とポリスチレン系樹脂との含有割合

複合樹脂粒子は、高密度ポリエチレン系樹脂とカルボニル基を有するエチレン系共重合体とポリスチレン系樹脂とを、高密度ポリエチレン系樹脂とカルボニル基を有するエチレン系共重合体の合計量/ポリスチレン系樹脂=5/95~40/60の質量比で含む。合計量の質量比が5未満の場合、得られる発泡成形体の機械強度が低下することがある。40より多い場合、得られる発泡粒子の発泡成形可能期間が短くなることがある。質量比は、10/90~40/60であることが好ましく、15/85~35/65であることがより好ましい。

40

複合樹脂粒子は、高密度ポリエチレン系樹脂とカルボニル基を有するエチレン系共重合体とを、高密度ポリエチレン系樹脂/カルボニル基を有するエチレン系共重合体=5/95~50/50の質量比で含む。高密度ポリエチレン系樹脂の質量比が5未満の場合、耐熱性が低下することがある。50より多い場合、発泡成形性が低下することがある。質量比は、20/80~45/55であることがより好ましく、30/70~40/60であ

50

ることが更に好ましい。

【0014】

(5) 吸光度比 (D_{698} / D_{2850})

(a) 複合樹脂粒子の表面吸光度比 D_1 (D_{698} / D_{2850})

複合樹脂粒子の表面は、0.5～2.5の範囲の表面吸光度比 D_1 (D_{698} / D_{2850}) を示す。 D_{2850} 及び D_{698} は、ATR法により赤外分光分析することで得られる赤外線吸収スペクトルから算出された 2850 cm^{-1} の吸光度 (D_{2850}) 及び 698 cm^{-1} の吸光度 (D_{698}) である。 D_{698} は、ポリスチレン系樹脂に含まれるベンゼン環の面外変角振動に由来する吸収スペクトルに対応する吸光度である。一方、 D_{2850} は、高密度ポリエチレン系樹脂とエチレン系共重合体とに含まれる -C-C-H₂ 炭化水素の C-H₂ の対称変角振動に由来する吸収スペクトルに対応する吸光度である。表面吸光度比が大きい場合、ポリスチレン系樹脂成分が多いことを意味し、小さい場合、少ないことを意味する。表面吸光度比が0.5未満の場合、得られる発泡成形体の機械強度が低下することがある。2.5より大きい場合、得られる発泡粒子の発泡成形可能期間が短くなることがある。表面吸光度比は、0.5～2.2であることが好ましく、0.5～2.0であることがより好ましく、1.0～2.0であることが更に好ましい。

10

【0015】

(b) 発泡成形体の表面吸光度比 D_2 (D_{698} / D_{2850}) と D_1 との比 (D_2 / D_1)

発泡成形体の表面吸光度比 D_2 (D_{698} / D_{2850}) と D_1 との比 (D_2 / D_1) は、0.1～0.95を示す。この比の範囲は、複合樹脂粒子の表面より、それから得られる発泡成形体の表面のポリスチレン系樹脂成分が少ないことを意味する。

20

ところで、実施例にも記載しているが、本明細書において、「表面」とは、ATR法により赤外線吸収スペクトルを測定可能な試料の約数 μm までの深さの領域を意味している。ここで、赤外線吸収スペクトルが測定された複合樹脂粒子の深さを X_1 、発泡成形体の測定深さが対応する複合樹脂粒子の深さを X_2 とすると、 $X_1 > X_2$ の関係となる。これは、発泡成形体が、複合樹脂粒子を大きく発泡させた発泡粒子の融着体から構成されるためである。従って、発泡成形体の表面の吸光度比は、複合樹脂粒子の表面の吸光度比より、複合樹脂粒子の浅い領域の表面を測定していることになる。上記 D_1 と D_2 / D_1 の範囲は、複合樹脂粒子の表面から深さ X_1 の領域は、ポリスチレン系樹脂成分がより多くなっている。言い換えると、複合樹脂粒子は、最も表面に近い領域で、若干ポリスチレン系樹脂成分を多く含んでいることになる。このようなポリスチレン系樹脂成分の存在量の関係を有する複合樹脂粒子が、機械強度及び耐熱性が改善された発泡成形体を成形加工性よく製造可能であることは意外であると発明者は考えている。

30

更に言えば、本発明の複合樹脂粒子は、エチレン系共重合体を比較的多く含んでいる。このような複合樹脂粒子であっても、上記 D_1 と D_2 / D_1 の範囲を満たすことで、機械強度及び耐熱性が改善された発泡成形体を成形加工性よく製造可能である。

D_2 / D_1 が、0.1未満の場合、発泡性が低下することがある。0.95より大きい場合、機械強度や耐熱性が期待された効果ほど得られないことがある。 D_2 / D_1 は、0.2～0.9であることが好ましく、0.3～0.9であることがより好ましい。

40

また、 D_2 は、0.5～2.5であることが好ましく、0.5～2.0であることがより好ましく、0.5～1.5であることが更に好ましい。

【0016】

(6) 他の成分

他の成分としては、ポリエチレン系樹脂とエチレン系共重合体とポリスチレン系樹脂以外の樹脂（例えば、ポリプロピレン系樹脂、アクリル系樹脂）や、気泡調整剤、被覆剤、光安定剤、紫外線吸収剤、顔料、染料、消泡剤、熱安定剤、難燃剤、滑剤及び帯電防止剤を挙げることができる。

(7) 形状

複合樹脂粒子の形状は球状～略球状であることが好ましい。その平均粒子径は0.71

50

～ 2.5 mm が好ましく、0.85 ～ 1.6 mm がより好ましい。

【0017】

(複合樹脂粒子の製造方法)

複合樹脂粒子の製造方法としては、上で説明した複合樹脂粒子を得ることができさえすれば、特に限定されない。一例として、以下の製造方法により複合樹脂粒子を得ることができる。

即ち、高密度ポリエチレン系樹脂とエチレン系共重合体とを含む種粒子に含浸させたスチレン系モノマーを重合することにより複合樹脂粒子を得ることができる。この方法は、所謂、シード重合法である。シード重合法によれば、ポリエチレン系樹脂とエチレン系共重合体とが粒子表面に偏在した複合樹脂粒子を得ることができる。

10

【0018】

より具体的な複合樹脂粒子の製造方法の一例を下記する。

まず、水性懸濁液中に、高密度ポリエチレン系樹脂とエチレン系共重合体とを含む種粒子と、スチレン系単量体と、重合開始剤とを分散させる。なお、スチレン系単量体と重合開始剤とを予め混合して用いてもよい。

種粒子は、公知の方法により得ることができる。例えば、高密度ポリエチレン系樹脂とエチレン系共重合体とを、必要に応じて添加剤(例えば、無機核剤)と共に、押出機中で溶融混練して押出すことでストランドを得、得られたストランドを、空气中でカット、水中でカット、加熱しつつカットすることで、造粒する方法が挙げられる。

また前記種粒子は、110～130の軟化温度を有していることが好ましい。種粒子の軟化温度が110未満の場合、十分な加熱寸法安定性を有さないことがある。種粒子の軟化温度が135より高い場合、発泡成形性が悪く、生産性が悪化することがある。種粒子の軟化温度は114～130であることが好ましく、116～128であることがより好ましい。

20

【0019】

重合開始剤としては、一般にスチレン系単量体の懸濁重合用の開始剤として用いられているものが使用できる。例えば、ベンゾイルパーオキシド、ジ-*t*-ブチルパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、ジクミルパーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ-*t*-ブチルパーオキシヘキサノール、*t*-ブチルパーオキシ-3,5,5-トリメチルヘキサノエート、*t*-ブチル-パーオキシ-2-エチルヘキシルカーボネート等の有機化過酸化物である。これらの重合開始剤は1種又は2種以上を使用できる。

30

水性懸濁液を構成する水性媒体としては、水、水と水溶性溶媒(例えば、低級アルコール)との混合媒体が挙げられる。

【0020】

重合開始剤の使用量は、スチレン系単量体100質量部に対して、0.1～0.9質量部が好ましく、0.2～0.5質量部がより好ましい。重合開始剤の使用量が0.1質量部未満ではスチレン系単量体の重合に時間がかかり過ぎることがある。重合開始剤の使用量が0.9質量部を超えると、ポリスチレン系樹脂の分子量が低くなることがある。

水性懸濁液には、必要に応じて分散剤を添加してもよい。分散剤としては、特に限定されず、公知のものをいずれも使用できる。具体的には、リン酸カルシウム、ピロリン酸マグネシウム、ピロリン酸ナトリウム、酸化マグネシウム等の難溶性無機物が挙げられる。更に、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムのような界面活性剤を使用してもよい。

40

【0021】

次に、得られた分散液をスチレン系単量体を実質的に重合しない温度に加熱してスチレン系単量体を種粒子に含浸させる。種粒子内部にスチレン系単量体を含浸させる時間は、30分～2時間が適当である。十分に含浸させる前に重合が進行するとポリスチレン系樹脂の重合体粉末を生成してしまうことがある。単量体を実質的に重合しない温度とは、高い方が含浸速度を速めるには有利であるが、重合開始剤の分解温度を考慮して決定する必要がある。

次いで、スチレン系単量体の重合を行う。重合は、特に限定されないが、115～14

50

0 で、1.5 ~ 5 時間行うことが好ましい。重合は、通常、加圧可能な密閉容器中で行われる。なお、スチレン系単量体の含浸と重合を複数回に分けて行ってもよい。複数回に分けることで、スチレン系樹脂の重合体粉末の発生を極力少なくできる。また、重合開始剤の分解温度を考慮して、スチレン系単量体を種粒子に含浸させてからではなく、スチレン系単量体を含浸させながら重合を行ってもよい。

上記方法により複合樹脂粒子を得ることができる。

【0022】

好ましい複合樹脂粒子の製造方法としては、スチレン系単量体の含浸と重合を2回に分け、1回目の含浸時において、スチレン系単量体の投入後、重合前に、特定の温度でスチレン系単量体を種粒子に吸収させる工程を含む方法が挙げられる。この好ましい製造方法
10
に使用される種粒子は、種粒子のDSC曲線に少なくとも2つ以上の融解ピーク温度（高温側をT1、低温側をT2）を有するものが好ましい。特定の温度範囲は、T1とT2の温度範囲内である。また、この好ましい製造方法に使用される種粒子は、種粒子のDSC
20
曲線に少なくとも2つ以上の融解ピーク温度（高温側をT1、低温側をT2）を有し、TMA曲線で規定される軟化温度T3を有するものがより好ましい。特定の温度範囲は、T3とT1の温度範囲内であってもよい。特定の温度でスチレン系単量体を種粒子に吸収させる工程は、更に好ましくは使用される種粒子のTMA曲線で規定される軟化温度T3以上の温度であり、かつ使用する重合開始剤の10時間半減期温度T10 ~ T10 + 5
の温度範囲内で行うことが好ましく、またスチレン系単量体を種粒子に吸収させる工程は、
20
使用される重合開始剤の分解率が10 ~ 20%に達する時間行うことが好ましい。更に、特定の温度でスチレン系単量体を種粒子に吸収させた場合、1回目の重合温度は、T2 ~ T1 + 10 の範囲内であることが好ましい。

加えて、2回目の重合工程において、スチレン系単量体は、種粒子100質量部に対して1.5質量部/分以下の速度で投入しつつ重合を行うことが好ましい。

【0023】

（発泡性粒子）

発泡性粒子は、上記複合樹脂粒子と、発泡剤とを含む。

発泡剤としては揮発性を有する公知の発泡剤を使用できる。例えば、プロパン、n-ブタン（ノルマルブタン）、i-ブタン（イソブタン）、n-ペンタン（ノルマルペンタン）、i-ペンタン（イソペンタン）、n-ヘキサン（ノルマルヘキサン）及びi-ヘキサン（イソヘキサン）の単独又はそれらの混合物を挙げられる。これらの内、より大きな発泡性能を発泡性粒子に導入できる、n-ブタン、i-ブタン、n-ペンタン、i-ペンタ
30
ンのいずれかが好ましい。発泡剤は単独で用いてもよく2種以上を使用してもよい。

【0024】

発泡剤の含有量は、複合樹脂粒子100質量部に対して、好ましくは5 ~ 20質量部、より好ましくは8 ~ 17質量部である。発泡剤の含有量が5質量部より低い場合、発泡剤量が不足し、発泡性粒子は十分な発泡性を有さないことがある。他方、発泡剤の含有量が20質量部より多い場合、発泡剤量が過剰となり、この場合も、発泡性粒子は十分な発泡性を有さないことがある。

発泡性粒子の形状は球状 ~ 略球状であることが好ましい。その平均粒子径は0.71 ~ 2.5 mmが好ましく、0.85 ~ 1.6 mmがより好ましい。
40

【0025】

発泡性粒子は、重合中もしくは重合終了後の複合樹脂粒子に発泡剤を含浸することで得ることができる。含浸は、それ自体公知の方法により行うことができる。例えば、重合中の含浸は、重合反応を密閉式の容器中で行い、容器中に発泡剤を圧入することにより行うことができる。重合終了後の含浸は、密閉式の容器中で、発泡剤を圧入することにより行われる。

【0026】

（発泡粒子）

発泡粒子は、上記発泡性粒子を発泡（予備発泡とも称する）させて得られた粒子である
50

。

発泡粒子は、好ましくは $20 \sim 100 \text{ kg/m}^3$ 、より好ましくは $25 \sim 100 \text{ kg/m}^3$ の嵩密度を有する。嵩密度が 20 kg/m^3 より低いと、得られる発泡成形体の機械特性が低下することがある。一方、嵩密度が 100 kg/m^3 より高いと、得られる発泡成形体の質量が増加することがある。

発泡粒子の形状は球状～略球状であることが好ましい。その平均粒子径は、 $1.0 \sim 9.0 \text{ mm}$ であることが好ましく、 $2.0 \sim 6.4 \text{ mm}$ であることがより好ましい。

【0027】

発泡粒子は、発泡性粒子を、公知の方法で所定の嵩密度に発泡させることで得ることができる。発泡は、好ましくは $0.05 \sim 0.20 \text{ MPa}$ （ゲージ圧）、より好ましくは $0.06 \sim 0.15 \text{ MPa}$ の加熱蒸気を使用して発泡性粒子を発泡させることにより得ることができる。

10

【0028】

（発泡成形体）

発泡成形体は、上記発泡粒子を発泡成形させて得られ、発泡粒子の融着体から構成された発泡体である。発泡成形体は、上記複合樹脂粒子を原料として使用するため、優れた機械特性を有する。

発泡成形体の密度は、 $20 \sim 100 \text{ kg/m}^3$ であることが好ましく、 $25 \sim 100 \text{ kg/m}^3$ であることがより好ましい。

発泡成形体は、発泡粒子を発泡成形機の金型内に充填し、再度加熱して発泡粒子を発泡させながら、発泡粒子同士を熱融着させることで得ることができる。加熱用の媒体は水蒸気が好適に使用できる。

20

各製造工程における工程温度、工程圧力及び工程時間のようなその他の製造条件は、使用する製造設備、原料等に従って適宜設定される。

発泡成形体は、自動車部材、部品梱包材及び緩衝材に使用できる。

【実施例】

【0029】

以下、実施例及び比較例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

（高密度ポリエチレン系樹脂の密度）

高密度ポリエチレン系樹脂の密度は、JIS K 6922 - 1 : 1998に準拠して密度勾配管法で測定した。

30

（高密度ポリエチレン系樹脂のメルトフローレート（MFR））

MFRは、JIS K 6922 - 1 : 1998に準拠して、 190 、 2.16 kg の荷重下で測定した。

【0030】

（高密度ポリエチレン系樹脂の融点）

融点は、JIS K 7122 : 1987「プラスチックの転移熱測定方法」記載の方法により測定した。即ち、示差走査熱量計装置RDC220型（セイコー電子工業社製）を用い、測定容器に試料を 7 mg 充填して、窒素ガス流量 30 mL/分 のもと、室温から 220 の間で 10 / Lの昇、降温スピードにより昇温、降温、昇温を繰り返し、2回目の昇温時のDSC曲線の融解ピーク温度を測定した。この融解ピーク温度を融点とした。また、融解ピークが2つ以上ある場合は、低い側のピーク温度を融点とした。

40

【0031】

（溶融張力（ 160 ）の測定）

ポリオレフィン系樹脂に、耐熱安定剤（チバスペシャリティケミカルズ社製、イルガノックス1010TM； 1500 ppm 、イルガフォス168TM； 1500 ppm ）を添加したものを、インターナルミキサー（東洋精機製作所社製、商品名ラボプラストミル）を用いて、窒素気流下、 190 、回転数 30 rpm で30分間混練したものの測定用試料とした。

50

バレル直径 9.55 mm の毛管粘度計（東洋精機制作所社製、商品名キャピログラフ）に、長さが 8 mm、直径が 2.095 mm のダイス状の試料を流入角が 90° になるように装着して溶融張力を測定した。

160 での溶融張力は温度を 160 に設定し、ピストン降下速度を 10 mm / 分、延伸比を 47 に設定し、引き取りに必要な荷重 (mN) とした。なお、最大延伸比が 47 未満の場合、破断しない最高の延伸比での引き取りに必要な荷重 (mN) とした。

【0032】

（種粒子の融解ピーク温度）

融点は、JIS K 7122 : 1987 「プラスチックの転移熱測定方法」に記載の方法により測定した。

すなわち、示差走査熱量計装置 DSC 6220 型（エスアイアイノテクノロジー社製）を用い、アルミニウム製測定容器の底にすきまのないよう試料を約 6 mg 充てんした。次いで、窒素ガス流量 20 mL / min のもと、30 から -40 まで降温した後 10 分間保持し、-40 から 220 まで昇温 (1st Heating)、10 分間保持後 220 から -40 まで降温 (Cooling)、10 分間保持後 -40 から 220 まで昇温 (2nd Heating) した時の DSC 曲線を得た。なお、全ての昇温・降温は速度 10 / min で行い、基準物質としてアルミナを用いた。

装置付属の解析ソフトを用いて、2nd Heating 過程にみられる融解ピークのトップの温度を読みとった値を融点とした。融解ピークが 2 つ以上ある場合、最も深いピークとその次に深いピークとを選択し、低い温度側のピークを融解ピーク温度 T1 () と高い温度側のピークを融解ピーク温度 T2 () とした。

【0033】

（エチレン系共重合体及び種粒子の軟化温度）

JIS K 7196 : 1991 「熱可塑性プラスチックフィルム及びシートの熱機械分析による軟化温度試験方法」記載の方法に準拠し測定した。

すなわち、試料を 180 で 5 分間熱プレスして、厚み 1 mm、直径 10 mm の円盤プレート状試験片を作製する。熱・応力・歪み測定装置（エスアイアイ・ノテクノロジー社製、商品名「EXSTRAR TMA / SS 6100」）を用い、窒素雰囲気下で針入試験モード（針の先端 1 mm、石英製プローブ）、荷重 500 mN で、試験片に針を当てて、30 から昇温速度 5 / min で温度を上げていき TMA 曲線を得た。得られた TMA 曲線を装置付属の解析ソフトで石英係数設定による補正を行い、TMA 曲線の圧子（針）が侵入を始めるよりも低温側に認められる直線部分を高温側に延長し、侵入速度が最大となる部分の接線の低温側への延長との交点を針入温度とし、その針入温度をこの試料の軟化温度とした。

【0034】

（複合樹脂粒子の吸光度比 (D698 / D2850))

（a）表面の吸光度比 (D698 / D2850) を次の要領で測定した。

なお、赤外吸収スペクトルから得られる各吸光度は、複合樹脂粒子に含まれる各樹脂成分の振動に由来するピークの高さとした。

無作為に選択した 10 個の粒子について、赤外分光分析 ATR 測定法により粒子断面分析を行って赤外吸収スペクトルを得た。この分析では、試料表面から数 μm (約 2 μm) までの深さの範囲の赤外吸収スペクトルが得られた。

各赤外吸収スペクトルから個別の吸光度比 (D698 / D2850) を算出し、それらの相加平均を吸光度比とした。

吸光度 D698 及び D2850 は、Nicolet 社から商品名「フーリエ変換赤外分光分析計 MAGNA 560」で販売されている測定装置と、ATR アクセサリーとして Spectra-Tech 社製「サンダードーム」を用いて次の条件で測定した。

【0035】

（1）測定条件

高屈折率結晶種 : Ge (ゲルマニウム)

10

20

30

40

50

入射角： $45^{\circ} \pm 1^{\circ}$
 測定領域： $4000\text{ cm}^{-1} \sim 675\text{ cm}^{-1}$
 測定深度の端数依存性：補正せず
 反射回数：1回
 検出器：DTGS KBr
 分解能： 4 cm^{-1}
 積算回数：32回

その他：試料と接触させずに赤外線吸収スペクトルを下記の条件で測定し、測定されたスペクトルをバックグラウンドとした。試料の測定時には、バックグラウンドが測定スペクトルに関与しないように、測定データを処理した。ATR法では、試料と高屈折率結晶の密着度合によって、赤外吸収スペクトルの強度が変化した。そのため、ATRアクセサリーの「サンダードーム」で掛けられる最大荷重を掛けて密着度合をほぼ均一にして測定を行った。

10

【0036】

(2) バックグラウンド測定条件

モード：透過
 ピクセルサイズ： $6.25\text{ }\mu\text{m}$
 測定領域： $4000\text{ cm}^{-1} \sim 650\text{ cm}^{-1}$
 検出器：MCT
 分解能： 8 cm^{-1}
 スキャン/ピクセル：60回

20

その他：試料近傍の試料のない部分のフッ化バリウム結晶を測定した赤外線吸収スペクトルをバックグラウンドとして測定スペクトルに関与しない処理を実施した。

【0037】

以上の条件で得られた赤外線吸収スペクトルについて、次のようにピーク処理をしてそれぞれの吸光度を求めた。

赤外線吸収スペクトルから得られる 698 cm^{-1} での吸光度 D_{698} は、ポリスチレン系樹脂に含まれるベンゼン環の面外変角振動に由来する吸収スペクトルに対応する吸光度とした。この吸光度の測定では、 698 cm^{-1} で他の吸収スペクトルが重なっている場合でもピーク分離を実施しなかった。吸光度 D_{698} は、 2000 cm^{-1} と 870 cm^{-1} を結ぶ直線をベースラインとして、 710 cm^{-1} と 685 cm^{-1} 間の最大吸光度とした。

30

【0038】

また、赤外線吸収スペクトルから得られる 2850 cm^{-1} での吸光度 D_{2850} は、ポリエチレン系樹脂とエチレン系共重合体とに含まれる $-\text{C}-\text{CH}_2$ 炭化水素の CH_2 の対称変角振動に由来する吸収スペクトルに対応する吸光度とした。この吸光度の測定では、 2850 cm^{-1} で他の吸収スペクトルが重なっている場合でもピーク分離を実施しなかった。吸光度 D_{2850} は、 3125 cm^{-1} と 2720 cm^{-1} を結ぶ直線をベースラインとして、 2875 cm^{-1} と 2800 cm^{-1} 間の最大吸光度とした。

40

吸光度比からポリスチレン系樹脂とポリエチレン系樹脂及びエチレン系共重合体との組成割合を求める方法としては、ポリスチレン系樹脂とポリエチレン系樹脂及びエチレン系共重合体とを所定の組成割合に均一に混合してなる複数種類の標準試料を作製し、各標準試料についてATR法赤外分光分析により粒子表面分析を行なって赤外線吸収スペクトルを得た。得られた赤外線吸収スペクトルのそれぞれから吸光度比を算出した。そして、縦軸に組成割合（標準試料中のポリスチレン系樹脂比率（質量%））を、横軸に吸光度比（ D_{698}/D_{2850} ）をとることで、検量線を描いた。この検量線に基づいて、本発明の複合樹脂粒子の吸光度比から、本発明の複合樹脂粒子におけるポリスチレン系樹脂とポリエチレン系樹脂及びエチレン系共重合体との組成割合を求めた。

【0039】

なお、前記検量線は、下記の式で近似した。

50

・ D 6 9 8 / D 2 8 5 0 1 . 4 2 の場合

$$Y = 2 1 . 1 1 2 X_2$$

・ 1 . 4 2 < (D 6 9 8 / D 2 8 5 0) < 8 . 2 4 の場合

$$Y = 2 8 . 4 1 5 \ln (X_2) + 2 0 . 0 7 2$$

式中、 $X_2 = (D 6 9 8 / D 2 8 5 0)$ 、 $Y =$ ポリスチレン系樹脂量 (%)

【 0 0 4 0 】

(発泡成形体の吸光度比 (D 6 9 8 / D 2 8 5 0))

発泡成形体の吸光度比は、発泡成形体に以下の処理を施した後、複合樹脂粒子と同様に、測定した。

発泡成形体を 1 2 0 のオープンに 6 ~ 1 2 時間投入することで、発泡成形体の密度を 5 0 0 k g / m ³ 以上まで収縮処理を行うことで、ポリマー同士が点接着したポーラス形状の成形体を作製した。この得られた成形体から複合樹脂粒子を剥離採取することで吸光度比測定用のサンプルを得た。

10

【 0 0 4 1 】

(発泡粒子の嵩密度)

発泡粒子の嵩密度は、下記の要領で測定した。まず、発泡粒子をメスシリンダーに 5 0 0 c m ³ の目盛りまで充填した。但し、メスシリンダーを水平方向から目視し、発泡粒子が一粒でも 5 0 0 c m ³ の目盛りに達していれば、充填を終了した。次に、メスシリンダー内に充填した発泡粒子の質量を小数点以下 2 位の有効数字で秤量し、その質量を W (g) とした。次式により発泡粒子の嵩密度を算出した。

20

$$\text{嵩密度 (k g / m }^3\text{)} = W / 5 0 0 \times 1 0 0 0$$

【 0 0 4 2 】

(発泡成形体の密度)

発泡成形体 (成形後、5 0 で 4 時間以上乾燥させたもの) から切り出した試験片 (例 7 5 m m × 3 0 0 m m × 3 5 m m) の質量 (a) と体積 (b) をそれぞれ有効数字 3 桁以上になるように測定し、式 (a) / (b) により発泡成形体の密度 (k g / m ³) を求めた。

【 0 0 4 3 】

(落球衝撃値)

発泡成形体を、2 1 5 m m × 4 0 m m × 2 0 m m の大きさにカットしたサンプルを作製し、このサンプルを、1 5 5 m m のスパンで配置された一对の保持部材上に載置したのち、両保持部材の中間位置でかつサンプルの幅方向の中心位置に、所定の高さから重さ 3 2 1 g の鋼球を落下させて、サンプルの破壊の有無を確認した。

30

この試験は、鋼球を落下させる高さを変えて繰り返し行い、サンプルが破壊された高さの最低値を落球衝撃値とし、衝撃強度を評価した。従って、落球衝撃値が高いほど衝撃強度は高くなった。

【 0 0 4 4 】

(発泡成形体の 2 5 % 圧縮強度)

圧縮強度は、J I S K 7 2 2 0 : 2 0 0 6 「硬質発泡プラスチック - 圧縮特性の求め方」記載の方法により測定した。すなわち、テンシロン万能試験機 U C T - 1 0 T (オリエンテック社製) を用いて、5 0 m m × 5 0 m m × 2 5 m m のサイズの試験体について、圧縮速度 1 0 m m / 分として 2 5 % 圧縮時 (1 0 m m 変位時) の圧縮強度を測定した。

40

【 0 0 4 5 】

(耐熱収縮率)

発泡成形体の耐熱収縮率を J I S K 6 7 6 7 : 1 9 9 9 「発泡プラスチック - ポリエチレン - 試験方法」記載の B 法にて測定した。具体的には、発泡成形体から縦 1 5 0 m m × 横 1 5 0 m m × 高さ 2 0 m m の試験片を切り出した。前記試験片の表面に、縦方向に指向する長さ 5 0 m m の直線を 3 本、互いに平行に 5 0 m m 間隔毎に記入すると共に、横方向に指向する長さ 5 0 m m の直線を 3 本、互いに平行に 5 0 m m 間隔毎に記入した。しかる後、試験片を 8 0 の熱風循環式乾燥機の中に 1 6 8 時間に亘って放置した後に取り出し

50

、標準状態（ 20 ± 2 、湿度 $65 \pm 5\%$ ）の場所にて1時間に亘って放置した。次に、試験片の表面に記入した6本の直線の長さをそれぞれ測定し、6本の直線の長さの相加平均値 L_1 を算出した。下記の式に基づいて変化度 S を算出し、変化度 S の絶対値を耐熱収縮率（%）とした。

$$S = 100 \times (L_1 - 50) / 50$$

耐熱収縮率について、

（良）： $0 \leq S < 1.5$ ；寸法変化率が低く、寸法の安定性が良好であった

×（不可）： $S \geq 1.5$ ；寸法の変化が著しく見られた

【0046】

（燃焼性）

燃焼性は、米国自動車安全基準FMVSS 302に準拠した方法で測定した燃焼速度により評価した。但し、難燃剤を添加した試料のみ燃焼性を評価した。試験片は、 $350 \text{ mm} \times 100 \text{ mm} \times 12 \text{ mm}$ （厚み）とし、少なくとも $350 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$ の二面には表皮が存在するものとした。

燃焼速度は、以下の基準で評価した。

○：所定の嵩発泡倍数の発泡成形体において、燃焼速度が 80 mm/min 以下の場合もしくは、所定の嵩発泡倍数の発泡成形体において、測定開始点に達する前に消火した場合。この場合の燃焼速度をAE（自己消火性）とした。

×：所定の嵩発泡倍数の発泡成形体において、燃焼速度が 80 mm/min より大きい場合

【0047】

（成型性）

発泡粒子を発泡成形機の $300 \text{ mm} \times 400 \text{ mm} \times 30 \text{ mm}$ の金型内に充填し、水蒸気により加熱して予備発泡粒子を発泡させながら、発泡粒子同士を熱融着させた。

水蒸気による加熱の際、水蒸気の蒸気圧力を 0.08 MPa から 0.25 MPa まで 0.01 MPa 刻みで変化させて50秒間水蒸気を導入し成型テストを実施した。

得られた発泡成形体の、融着率を前記評価基準によって評価し、融着率が90%以上えられた最も低い蒸気圧力を基に、以下の基準で評価した。

○： 0.10 MPa 以下の蒸気圧で融着率90%以上の発泡成形体を得られた。低い蒸気調圧での融着良好な発泡成形体を得られ、高い生産性を有していた。

×： 0.10 MPa を超える蒸気圧が融着率90%以上の発泡成形体を得るためには必要であり、生産性に難が見られた。

【0048】

実施例1

高密度ポリエチレン系樹脂〔A樹脂：東ソー社製、品番10S65B、密度 940 kg/m^3 、MFR 2.0 g/10分 、融点 126 、 160 における溶融張力 70 mN 〕とエチレン酢酸ビニル共重合体〔B樹脂：日本ポリエチレン製、品番LV-115、MFR 0.3 g/10分 、融点 108 、軟化温度 80 、酢酸ビニル含有量4質量%〕とを20：80の質量比になるようにタンブラーミキサーに投入し、10分間混合した。

次いで、この樹脂混合物を押出機に供給して温度 $230 \sim 250$ で溶融混練し、水中カット方式により造粒して楕円球状（卵状）に切断し、改質高密度ポリエチレン系樹脂よりなる種粒子を得た。なお、この種粒子の平均質量は 0.6 mg であった。

次に、攪拌機付の5リットルのオートクレーブに、ピロリン酸マグネシウム 40 g 、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 0.6 g を純水 2 kg に分散させて分散用媒体を得た。分散用媒体に 30 で種粒子 400 g を分散させて10分間保持し、次いで 60 に昇温して懸濁液を得た。更に、この懸濁液に、重合開始剤としてジクミルパーオキサイド（10時間半減期温度 T_{10} は 116.4 ）を 0.4 g 溶解させたスチレン 200 g を30分かけて滴下した。滴下後、 120 に60分（ 1 /分）かけて昇温し、 120 で60分間保持することで、種粒子中にスチレンを含浸させた。含浸後、 135 に15分（ 1 /分）かけて昇温し、この温度で2時間重合（第1重合）させた。

10

20

30

40

50

次に、115 に下げた懸濁液中に、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 3 g を純水 20 g に分散させ 10 分かけて滴下した後、t-ブチルパーオキシベンゾエート (10 時間半減期温度 T₁₀ は 104.3) を 5 g 溶解させたスチレン 1400 g を 0.50 質量部 / 秒の速度 (種粒子 100 質量部に対する速度) で滴下した。その後、気泡調整剤としてエチレンビスステアリン酸アミド 3 g を純水 100 g に分散させて作製した分散媒体を 30 分かけて滴下し、滴下後、115 で 1 時間保持することで、種粒子中にスチレン及び気泡調整剤を含浸させた。含浸後、140 に昇温し、この温度で 3 時間保持して重合 (第 2 重合) させた。この重合の結果、複合樹脂粒子を得ることができた (種粒子とポリスチレンとの質量比 20 / 80)。

次いで、30 以下まで冷却し、オートクレーブから複合樹脂粒子を取り出した。複合樹脂粒子 2 kg と水 2 リットル、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 2.0 g とを、5 リットルの攪拌機付オートクレーブに入れた。更に、発泡剤としてブタン (n-ブタン : i-ブタン = 7 : 3) 15 質量部 300 g (520 mL) をオートクレーブに入れた。この後、70 に昇温し、4 時間攪拌を続けることで発泡性粒子を得ることができた。その後、30 以下まで冷却して、発泡性粒子をオートクレーブから取り出し、脱水乾燥させた。

次いで、得られた発泡性粒子を高密度 29 kg / m³ に発泡させることで、発泡粒子を得た。得られた発泡粒子を 1 日間室温 (23) に放置した後、400 mm × 300 mm × 30 mm の大きさの成形用金型に入れた。

その後、0.06 MPa の水蒸気を 50 秒間導入して加熱し、次いで、発泡成形体の最高面圧が 0.01 MPa に低下するまで冷却することで、密度 29 kg / m³ の発泡成形体を得た。

得られた発泡成形体の外観及び融着は共に良好であった。得られた発泡成形体の 80 × 7 日間の条件下における寸法変化率、圧縮強度、表面吸光度比、落球衝撃値を測定した。結果を表に示す。

【0049】

実施例 2

実施例 1 と同様に平均質量 0.6 mg の種粒子を得た。

次に、攪拌機付の 5 リットルのオートクレーブに、ピロリン酸マグネシウム 40 g、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 0.6 g を純水 2 kg に分散させて分散用媒体を得た。分散用媒体に 30 で種粒子 800 g を分散させて 10 分間保持し、次いで 60 に昇温して懸濁液を得た。更に、この懸濁液に、重合開始剤としてジクミルパーオキサイドを 0.8 g 溶解させたスチレン 400 g を 30 分かけて滴下した。滴下後、120 に 60 分 (1 / 分) かけて昇温し、120 で 60 分間保持することで、種粒子中にスチレンを含浸させた。含浸後、135 に 15 分 (1 / 分) かけて昇温し、この温度で 2 時間重合 (第 1 重合) させた。

次に、115 に下げた懸濁液中に、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 3 g を純水 20 g に分散させ 10 分かけて滴下した後、t-ブチルパーオキシベンゾエートを 1.8 g 溶解させたスチレン 800 g を 0.50 質量部 / 秒の速度 (種粒子 100 質量部に対する速度) で滴下した。その後、気泡調整剤としてエチレンビスステアリン酸アミド 3 g を純水 100 g に分散させて作製した分散媒体を 30 分かけて滴下し、滴下後、115 で 1 時間保持することで、種粒子中にスチレン及び気泡調整剤を含浸させた。含浸後、140 に昇温し、この温度で 3 時間保持して重合 (第 2 重合) させた。この重合の結果、複合樹脂粒子を得ることができた (種粒子とポリスチレンとの質量比 40 / 60)。

その後、反応系の温度を 60 にして、この懸濁液中に、難燃剤としてトリス (2, 3 -ジブロモプロピル) イソシアヌレート (日本化成社製 : TAIC6B) 50 g と、難燃助剤としてジクミルパーオキサイド (DCP) 10 g とを投入した。投入後、反応系の温度を 130 に昇温し、2 時間攪拌を続けることで難燃剤を含有した複合樹脂粒子を得た。

次いで、実施例 1 と同様にして、発泡性粒子、発泡粒子 (高密度 29 kg / m³) 及び

発泡成形体（密度 29 kg/m^3 ）を得た。

得られた発泡成形体の外観及び融着は共に良好であった。得られた発泡成形体の 80×7 日間の条件下における寸法変化率、圧縮強度、表面吸光度比、落球衝撃値を測定した。結果を表に示す。また、難燃剤添加の効果を確認するため、燃焼性の測定も行った。

【0050】

実施例 3

高密度ポリエチレン系樹脂とエチレン酢酸ビニル共重合体とを $40:60$ の質量比になるようにすること以外は実施例 1 と同様にして種粒子を得た。

攪拌機付の 5 リットルのオートクレーブに、ピロリン酸マグネシウム 40 g 、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 0.6 g を純水 2 kg に分散させて分散用媒体を得た。分散用媒体に 30 で種粒子 600 g を分散させて 10 分間保持し、次いで 60 に升温して懸濁液を得た。更に、この懸濁液に、重合開始剤としてジクミルパーオキサイドを 0.6 g 溶解させたスチレン 300 g を 30 分かけて滴下した。滴下後、 120 に 60 分（ 1 / 分）かけて升温し、 120 で 60 分間保持することで、種粒子中にスチレンを含浸させた。含浸後、 135 に 15 分（ 1 / 分）かけて升温し、この温度で 2 時間重合（第 1 重合）させた。

次に、 115 に下げた懸濁液中に、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 3 g を純水 20 g に分散させ 10 分かけて滴下した後、*t*-ブチルパーオキシベンゾエートを 2.1 g 溶解させたスチレン 1100 g を 0.50 質量部 / 秒の速度（種粒子 100 質量部に対する速度）で滴下した。その後、気泡調整剤としてエチレンビスステアリン酸アミド 3 g を純水 100 g に分散させて作製した分散媒体を 30 分かけて滴下し、滴下後、 115 で 1 時間保持することで、種粒子中にスチレン及び気泡調整剤を含浸させた。含浸後、 140 に升温し、この温度で 3 時間保持して重合（第 2 重合）させた。この重合の結果、複合樹脂粒子を得ることができた（種粒子とポリスチレンとの質量比 $30/70$ ）。

その後、反応系の温度を 60 にして、この懸濁液中に、難燃剤としてトリス（ $2,3$ -ジブロモプロピル）イソシアヌレート（日本化成社製：T A I C 6 B） 50 g と、難燃助剤としてビスクミル 10 g とを投入した。投入後、反応系の温度を 130 に升温し、2 時間攪拌を続けることで難燃剤を含有した複合樹脂粒子を得た。

次いで、実施例 1 と同様にして、発泡性粒子、発泡粒子（嵩密度 29 kg/m^3 ）及び発泡成形体（密度 29 kg/m^3 ）を得た。

得られた発泡成形体の外観及び融着は共に良好であった。得られた発泡成形体の 80×7 日間の条件下における寸法変化率、圧縮強度、表面吸光度比、落球衝撃値を測定した。結果を表に示す。また、難燃剤添加の効果を確認するため、燃焼性の測定も行った。

【0051】

実施例 4

エチレン酢酸ビニル共重合体として〔日本ポリエチレン製、品番 LV-430、MFR 1.0 g/10分 、融点 89 、軟化温度 73 、酢酸ビニル由来成分含有量 15 重量%〕を使用し、高密度ポリエチレン系樹脂とエチレン酢酸ビニル共重合体とを $30:70$ の質量比になるようにすること以外は実施例 1 と同様にして種粒子を得た。

攪拌機付の 5 リットルのオートクレーブに、ピロリン酸マグネシウム 40 g 、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 0.6 g を純水 2 kg に分散させて分散用媒体を得た。分散用媒体に 30 で種粒子 300 g を分散させて 10 分間保持し、次いで 60 に升温して懸濁液を得た。更に、この懸濁液に、重合開始剤としてジクミルパーオキサイドを 0.3 g 溶解させたスチレン 150 g を 30 分かけて滴下した。滴下後、 115 に 55 分（ 1 / 分）かけて升温し、 115 で 60 分間保持することで、種粒子中にスチレンを含浸させた。含浸後、 130 に 15 分（ 1 / 分）かけて升温し、この温度で 2 時間重合（第 1 重合）させた。

次に、 115 に下げた懸濁液中に、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 3 g を純水 20 g に分散させ 10 分かけて滴下した後、*t*-ブチルパーオキシベンゾエートを 2.8 g 溶解させたスチレン 1550 g を 0.40 質量部 / 秒の速度（種粒子 100 質量部に

対する速度)で滴下した。その後、気泡調整剤としてエチレンビスステアリン酸アミド3gを純水100gに分散させて作製した分散媒体を30分かけて滴下し、滴下後、115で1時間保持することで、種粒子中にスチレン及び気泡調整剤を含浸させた。含浸後、140に昇温し、この温度で3時間保持して重合(第2重合)させた。この重合の結果、複合樹脂粒子を得ることができた(種粒子とポリスチレンとの質量比15/85)。

次いで、実施例1と同様にして、発泡性粒子、発泡粒子(嵩密度29kg/m³)及び発泡成形体(密度29kg/m³)を得た。

【0052】

実施例5

高密度ポリエチレン系樹脂として〔日本ポリエチレン社製、品番HY350、密度951kg/m³、MFR2.5g/10分、融点132〕を使用し、高密度ポリエチレン系樹脂とエチレン酢酸ビニル共重合体とを10:90の質量比になるようにすること以外は実施例1と同様にして種粒子を得た。

攪拌機付の5リットルのオートクレーブに、ピロリン酸マグネシウム40g、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.6gを純水2kgに分散させて分散用媒体を得た。分散用媒体に30で種粒子600gを分散させて10分間保持し、次いで60に昇温して懸濁液を得た。更に、この懸濁液に、重合開始剤としてジクミルパーオキサイドを0.6g溶解させたスチレン300gを30分かけて滴下した。滴下後、120に60分(1/分)かけて昇温し、120で60分間保持することで、種粒子中にスチレンを含浸させた。含浸後、135に15分(1/分)かけて昇温し、この温度で2時間重合(第1重合)させた。

次に、115に下げた懸濁液中に、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム3gを純水20gに分散させ10分かけて滴下した後、t-ブチルパーオキシベンゾエートを2.1g溶解させたスチレン1100gを0.30質量部/秒の速度(種粒子100質量部に対する速度)で滴下した。その後、気泡調整剤としてエチレンビスステアリン酸アミド3gを純水100gに分散させて作製した分散媒体を30分かけて滴下し、滴下後、115で1時間保持することで、種粒子中にスチレン及び気泡調整剤を含浸させた。含浸後、140に昇温し、この温度で3時間保持して重合(第2重合)させた。この重合の結果、複合樹脂粒子を得ることができた(種粒子とポリスチレンとの質量比30/70)。

次いで、実施例1と同様にして、発泡性粒子、発泡粒子(嵩密度29kg/m³)及び発泡成形体(密度29kg/m³)を得た。

【0053】

比較例1

高密度ポリエチレン系樹脂とエチレン酢酸ビニル共重合体とを70:30の質量比になるようにすること以外は実施例1と同様にして種粒子を得た。

攪拌機付の5リットルのオートクレーブに、ピロリン酸マグネシウム40g、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.6gを純水2kgに分散させて分散用媒体を得た。分散用媒体に30で種粒子600gを分散させて10分間保持し、次いで60に昇温して懸濁液を得た。更に、この懸濁液に、重合開始剤としてジクミルパーオキサイドを0.6g溶解させたスチレン300gを30分かけて滴下した。滴下後、120に60分(1/分)かけて昇温し、120で60分間保持することで、種粒子中にスチレンを含浸させた。含浸後、135に15分(1/分)かけて昇温し、この温度で2時間重合(第1重合)させた。

次に、115に下げた懸濁液中に、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム3gを純水20gに分散させ10分かけて滴下した後、t-ブチルパーオキシベンゾエートを2.1g溶解させたスチレン1100gを0.50質量部/秒の速度(種粒子100質量部に対する速度)で滴下した。その後、気泡調整剤としてエチレンビスステアリン酸アミド3gを純水100gに分散させて作製した分散媒体を30分かけて滴下し、滴下後、115で1時間保持することで、種粒子中にスチレン及び気泡調整剤を含浸させた。含浸後、140に昇温し、この温度で3時間保持して重合(第2重合)させた。この重合の結果

10

20

30

40

50

、複合樹脂粒子を得ることができた（種粒子とポリスチレンとの質量比30/70）。

次いで、実施例1と同様にして、発泡性粒子、発泡粒子（嵩密度29kg/m³）及び発泡成形体（密度29kg/m³）を得た。

【0054】

比較例2

エチレン酢酸ビニル共重合体を使用しないこと以外は実施例1と同様にして種粒子を得た。

攪拌機付の5リットルのオートクレーブに、ピロリン酸マグネシウム40g、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.6gを純水2kgに分散させて分散用媒体を得た。分散用媒体に30で種粒子800gを分散させて10分間保持し、次いで60に昇温して懸濁液を得た。更に、この懸濁液に、重合開始剤としてジクミルパーオキサイドを0.8g溶解させたスチレン400gを30分かけて滴下した。滴下後、120に60分（1/分）かけて昇温し、120で60分間保持することで、種粒子中にスチレンを含浸させた。含浸後、135に15分（1/分）かけて昇温し、この温度で2時間重合（第1重合）させた。

次に、115に下げた懸濁液中に、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム3gを純水20gに分散させ10分かけて滴下した後、t-ブチルパーオキシベンゾエートを1.8g溶解させたスチレン800gを0.50質量部/秒の速度（種粒子100質量部に対する速度）で滴下した。その後、気泡調整剤としてエチレンビスステアリン酸アミド3gを純水100gに分散させて作製した分散媒体を30分かけて滴下し、滴下後、115で1時間保持することで、種粒子中にスチレン及び気泡調整剤を含浸させた。含浸後、140に昇温し、この温度で3時間保持して重合（第2重合）させた。この重合の結果、複合樹脂粒子を得ることができた（種粒子とポリスチレンとの質量比40/60）。

次いで、実施例1と同様にして、発泡性粒子、発泡粒子（嵩密度29kg/m³）及び発泡成形体（密度29kg/m³）を得た。

【0055】

比較例3

高密度ポリエチレン系樹脂〔東ソー社製、品番09S53B、密度936kg/m³、MFR2.6g/10分、融点123〕を使用し、エチレン酢酸ビニル共重合体を使用しないこと以外は実施例1と同様にして種粒子を得た。

攪拌機付の5リットルのオートクレーブに、ピロリン酸マグネシウム40g、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.6gを純水2kgに分散させて分散用媒体を得た。分散用媒体に30で種粒子600gを分散させて10分間保持し、次いで60に昇温して懸濁液を得た。更に、この懸濁液に、重合開始剤としてジクミルパーオキサイドを0.6g溶解させたスチレン300gを30分かけて滴下した。滴下後、30分間保持することで、種粒子中にスチレンを含浸させた。含浸後、140に昇温し、この温度で2時間重合（第1重合）させた。

次に、120に下げた懸濁液中に、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム3gを純水20gに分散させ10分かけて滴下した後、ジクミルパーオキサイドを2.5g溶解させたスチレン1100gを0.50質量部/秒の速度（種粒子100質量部に対する速度）で滴下した。滴下後、気泡調整剤としてエチレンビスステアリン酸アミド3gを純水100gに分散させて作製した分散媒体を30分かけて滴下した。次いで、140に昇温し、この温度で3時間保持して重合（第2重合）させた。この重合の結果、複合樹脂粒子を得ることができた（種粒子とポリスチレンとの質量比30/70）。

その後、反応系の温度を60にして、この懸濁液中に、難燃剤としてトリス（2,3-ジブロモプロピル）イソシアヌレート（日本化成社製：TAIC6B）50gと、難燃助剤としてジクミルパーオキサイド（DCP）10gとを投入した。投入後、反応系の温度を130に昇温し、2時間攪拌を続けることで難燃剤を含有した複合樹脂粒子を得た。

次いで、実施例1と同様にして、発泡性粒子、発泡粒子（嵩密度29kg/m³）及び

発泡成形体（密度 29 kg/m^3 ）を得た。

【0056】

比較例 4

高密度ポリエチレン系樹脂の代わりに直鎖状低密度ポリエチレン〔日本ポリエチレン社製、品番 NF444A、密度 912 kg/m^3 、MFR 2 g/10分 、融点 121 〕を使用すること以外は実施例 1 と同様にして種粒子を得た。

攪拌機付の 5 リットルのオートクレーブに、ピロリン酸マグネシウム 40 g 、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 0.6 g を純水 2 kg に分散させて分散用媒体を得た。分散用媒体に 30 で種粒子 800 g を分散させて 10 分間保持し、次いで 60 に升温して懸濁液を得た。更に、この懸濁液に、重合開始剤としてジクミルパーオキサイドを 0.8 g 溶解させたスチレン 400 g を 30 分かけて滴下した。滴下後、 120 に 60 分（ 1 / 分）かけて升温し、 120 で 60 分間保持することで、種粒子中にスチレンを含浸させた。含浸後、 135 に 15 分（ 1 / 分）かけて升温し、この温度で 2 時間重合（第 1 重合）させた。

次に、 115 に下げた懸濁液中に、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 3 g を純水 20 g に分散させ 10 分かけて滴下した後、*t*-ブチルパーオキシベンゾエートを 1.8 g 溶解させたスチレン 800 g を 0.50 質量部 / 秒の速度（種粒子 100 質量部に対する速度）で滴下した。その後、気泡調整剤としてエチレンビスステアリン酸アミド 3 g を純水 100 g に分散させて作製した分散媒体を 30 分かけて滴下し、滴下後、 115 で 1 時間保持することで、種粒子中にスチレン及び気泡調整剤を含浸させた。含浸後、 140 に升温し、この温度で 3 時間保持して重合（第 2 重合）させた。この重合の結果、複合樹脂粒子を得ることができた（種粒子とポリスチレンとの質量比 $40/60$ ）。

その後、反応系の温度を 60 にして、この懸濁液中に、難燃剤としてトリス（ $2,3$ -ジブロモプロピル）イソシアヌレート（日本化成社製：TAIC6B） 50 g と、難燃助剤としてジクミルパーオキサイド（DCP） 10 g とを投入した。投入後、反応系の温度を 130 に升温し、 2 時間攪拌を続けることで難燃剤を含有した複合樹脂粒子を得た。

次いで、実施例 1 と同様にして、発泡性粒子、発泡粒子（嵩密度 29 kg/m^3 ）及び発泡成形体（密度 29 kg/m^3 ）を得た。

【0057】

比較例 5

攪拌機付の 5 リットルのオートクレーブに、ピロリン酸マグネシウム 40 g 、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 0.6 g を純水 2 kg に分散させて分散用媒体を得た。分散用媒体に 30 で実施例 1 と同様の種粒子 400 g を分散させて 10 分間保持し、次いで 60 に升温して懸濁液を得た。更に、この懸濁液に、重合開始剤としてジクミルパーオキサイドを 0.4 g 溶解させたスチレン 200 g を 30 分かけて滴下した。滴下後、 30 分間保持することで、種粒子中にスチレンを含浸させた。含浸後、 135 に升温し、この温度で 2 時間重合（第 1 重合）させた。

次に、 120 に下げた懸濁液中に、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 3 g を純水 20 g に分散させ 10 分かけて滴下した後、*t*-ブチルパーオキシベンゾエートを 2.1 g 溶解させたスチレン 1400 g を 0.50 質量部 / 秒の速度（種粒子 100 質量部に対する速度）で滴下した。滴下後、気泡調整剤としてエチレンビスステアリン酸アミド 3 g を純水 100 g に分散させて作製した分散媒体を 30 分かけて滴下した。次いで、 135 に升温し、この温度で 3 時間保持して重合（第 2 重合）させた。この重合の結果、複合樹脂粒子を得ることができた（種粒子とポリスチレンとの質量比 $30/70$ ）。

その後、反応系の温度を 60 にして、この懸濁液中に、難燃剤としてトリス（ $2,3$ -ジブロモプロピル）イソシアヌレート（日本化成社製：TAIC6B） 50 g と、難燃助剤としてジクミルパーオキサイド（DCP） 10 g とを投入した。投入後、反応系の温度を 130 に升温し、 2 時間攪拌を続けることで難燃剤を含有した複合樹脂粒子を得た。

。

10

20

30

40

50

次いで、実施例 1 と同様にして、発泡性粒子、発泡粒子（嵩密度 29 kg/m^3 ）及び発泡成形体（密度 29 kg/m^3 ）を得た。

表 1 に実施例及び比較例の発泡成形体の製造条件を示す。表 2 に実施例及び比較例の評価結果を示す。

【 0 0 5 8 】

【 表 1 】

	実施例					比較例				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
種粒子	A樹脂種	10S65B	10S65B	10S65B	HY350	10S65B	10S65B	10S65B	NF444A	10S65B
	B樹脂種	LV-115	LV-115	LV-115	LV-115	LV-430	LV-115	LV-115	LV-115	LV-115
組成比(質量部) A樹脂/B樹脂		20/80	20/80	40/60	30/70	10/90	70/30	—	20/80	20/80
	融解温度(°C)	T1	126	126	126	132	126	126	121	126
		T2	106	106	106	106	106	106	106	106
軟化温度(°C)	T3	114	114	116	118	119	122	95	114	
種粒子/PS樹脂の質量比		20/80	40/60	30/70	15/85	30/70	30/70	40/60	40/60	30/70
	難燃剤	—	TAIC6B /DCP	TAIC6B /ヒスミン	—	—	TAIC6B /DCP	TAIC6B /DCP	TAIC6B /DCP	TAIC6B /DCP
スレン/マ-吸収促進工程温度(°C)	120	120	120	115	120	120	120	120	120	—
第1の重合工程での重合温度(°C)	135	135	135	130	135	135	135	135	135	135
スレン/マ-投入速度(質量部/秒)	0.50	0.50	0.50	0.40	0.30	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50

【 0 0 5 9 】

10

20

30

40

【表 2】

	実施例					比較例				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
複合樹脂粒子	0.73	0.66	0.69	0.95	0.65	1.32	1.83	2.81	0.52	2.61
表面吸光度比D1 (D698/D2850)	0.70	0.71	0.62	0.58	0.78	0.55	0.39	0.23	0.85	0.34
D2/D1	29	29	29	29	29	29	29	29	29	29
発泡成形体物性	0.51	0.47	0.43	0.55	0.51	0.72	0.71	0.65	0.44	0.88
表面吸光度比D2 (D698/D2850)	42	44	49	43	42	35	38	25	65	39
落球衝撃値 (cm)	0.24	0.22	0.22	0.25	0.21	0.23	0.23	0.24	0.18	0.18
25%圧縮強度 (MPa)	1.3	1.5	1.2	1.5	1.2	1.1	0.8	0.8	1.9	1.7
耐熱収縮率	(O)	(x)	(x)							
燃焼性 (mm/min)	—	AE	AE	—	—	—	—	AE	92	AE
		(O)	(O)					(O)	(x)	(O)
成形調圧 (MPa)	0.06	0.06	0.06	0.06	0.07	0.13	0.14	0.11	0.06	0.08
成形性	(O)	(O)	(O)	(O)	(O)	(x)	(x)	(x)	(O)	(O)

【0060】

表 2 より、実施例では、発泡成形体の機械強度及び耐熱性、発泡成形体を製造する際の

10

20

30

40

50

成形加工性を改善できていることが分かる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4F074 AA18K AA22K BA35 BA37 BA38 CA33 CA34 CA38 CA49 DA02
DA08 DA18 DA22 DA24 DA33 DA35
4J002 BB042 BB052 BB063 BB073 BB083 BC031 BC041 BC051 BC061 BC071
FA091 FA092 FA093 GN00