

(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2014-189769

(P2014-189769A)

(43) 公開日 平成26年10月6日(2014.10.6)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8J 9/16 (2006.01)	CO8J 9/16 CET	4FO74
CO8J 9/228 (2006.01)	CO8J 9/228 CEY	

審査請求 未請求 請求項の数 17 O L (全 29 頁)

(21) 出願番号 特願2013-69200 (P2013-69200)  
 (22) 出願日 平成25年3月28日 (2013.3.28)

(71) 出願人 000002440  
 積水化成品工業株式会社  
 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 寺崎 慎悟  
 滋賀県甲賀市水口町泉1259番地 積水  
 化成品工業株式会社内

最終頁に続く

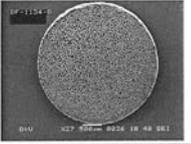
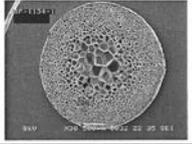
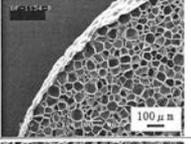
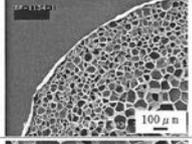
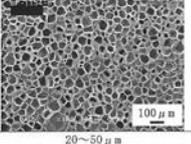
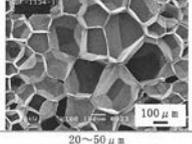
(54) 【発明の名称】 改質ポリスチレン系発泡性樹脂粒子とその製造方法及び発泡粒子、発泡成形体

(57) 【要約】

【課題】 熟成日数が大幅に短縮され、高温保管において熱荒れし難い改質ポリスチレン系発泡性樹脂粒子とその製造方法及び発泡粒子、発泡成形体を提供することを課題とする。

【解決手段】 ポリスチレン系樹脂と、ポリアクリル酸アルキルエステル系樹脂と、発泡剤と、熟成促進剤とを含む改質ポリスチレン系発泡性樹脂粒子であり、前記ポリアクリル酸アルキルエステル系樹脂が、平均粒子径30~1000nmの微粒子状で前記ポリスチレン系樹脂中に存在し、前記熟成促進剤が、ヒドロキシ脂肪酸アミドであることを特徴とする改質ポリスチレン系発泡性樹脂粒子により、上記の課題を解決する。

【選択図】 図1

	実施例6	比較例1
含浸方法	(本発明) 125℃2hr+90℃4.5hr	(従来) 100℃3hr
熟成日数	5日目	7日目
発泡倍数	50倍	50倍
全体		
表層部		
内部		
表層気泡	20~50 μm	20~50 μm
内部気泡	20~50 μm	100~300 μm
熟成日数	5日 (◎)	10日 (×)
熱安定性評価	◎	×

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

ポリスチレン系樹脂と、ポリアクリル酸アルキルエステル系樹脂と、発泡剤と、熟成促進剤とを含む改質ポリスチレン系発泡性樹脂粒子であり、

前記ポリアクリル酸アルキルエステル系樹脂が、平均粒子径 30 ~ 1000 nm の微粒子状で前記ポリスチレン系樹脂中に存在し、

前記熟成促進剤が、ヒドロキシ脂肪酸アミドであることを特徴とする改質ポリスチレン系発泡性樹脂粒子。

## 【請求項 2】

前記ヒドロキシ脂肪酸アミドが、炭素数 4 ~ 30 の脂肪酸由来部位を有するヒドロキシ高級脂肪酸アミドである請求項 1 に記載の改質ポリスチレン系発泡性樹脂粒子。

10

## 【請求項 3】

前記ヒドロキシ脂肪酸アミドが、12 - ヒドロキシステアリン酸アミドである請求項 1 又は 2 に記載の改質ポリスチレン系発泡性樹脂粒子。

## 【請求項 4】

前記ヒドロキシ脂肪酸アミドが、前記改質ポリスチレン系発泡性樹脂粒子の樹脂成分 100 質量部に対して 0.01 ~ 0.50 質量部の割合で含まれる請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 つに記載の改質ポリスチレン系発泡性樹脂粒子。

## 【請求項 5】

前記ポリアクリル酸アルキルエステル系樹脂が、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸 2 - エチルヘキシル又はこれらの混合物の重合体から形成されかつ前記ポリスチレン系樹脂 100 質量部に対して 5 ~ 100 質量部である請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 つに記載の改質ポリスチレン系発泡性樹脂粒子。

20

## 【請求項 6】

前記改質ポリスチレン系発泡性樹脂粒子が、気泡調整剤としてヒドロキシ非含有エチレンビス脂肪酸アミドをさらに含む請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 つに記載の改質ポリスチレン系発泡性樹脂粒子。

## 【請求項 7】

前記ヒドロキシ非含有エチレンビス脂肪酸アミドが、炭素数 4 ~ 30 の脂肪酸由来部位を有するヒドロキシ非含有エチレンビス高級脂肪酸アミドである請求項 6 に記載の改質ポリスチレン系発泡性樹脂粒子。

30

## 【請求項 8】

前記ヒドロキシ非含有エチレンビス脂肪酸アミドが、エチレンビスステアリン酸アミドである請求項 6 又は 7 に記載の改質ポリスチレン系発泡性樹脂粒子。

## 【請求項 9】

前記ヒドロキシ非含有エチレンビス脂肪酸アミドが、前記改質ポリスチレン系発泡性樹脂粒子の樹脂成分 100 質量部に対して 0.01 ~ 0.25 質量部の割合で含まれる請求項 6 ~ 8 のいずれか 1 つに記載の改質ポリスチレン系発泡性樹脂粒子。

## 【請求項 10】

前記ヒドロキシ脂肪酸アミドとヒドロキシ非含有エチレンビス脂肪酸アミドが、1 : 0.25 ~ 1 (質量比) の割合で含まれる請求項 6 ~ 9 のいずれか 1 つに記載の改質ポリスチレン系発泡性樹脂粒子。

40

## 【請求項 11】

前記改質ポリスチレン系発泡性樹脂粒子が、難燃剤としてテトラプロモビスフェノール A ビス(2, 3 - ジプロモ 2 - メチルプロピル)エーテル又はテトラプロモシクロオクタンと、難燃助剤としてジクミルパーオキサイドとをさらに含む請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 つに記載の改質ポリスチレン系発泡性樹脂粒子。

## 【請求項 12】

前記難燃剤と難燃助剤が、前記改質ポリスチレン系発泡性樹脂粒子の樹脂成分 100 質量部に対して、0.1 ~ 1.0 質量部と 0.1 ~ 0.5 質量部の割合で含まれる請求項 1

50

1 に記載の改質ポリスチレン系発泡性樹脂粒子。

【請求項 1 3】

前記難燃剤と難燃助剤が、1 : 0 . 1 2 ~ 0 . 6 3 (質量比) の割合で含まれる請求項 1 1 又は 1 2 に記載の改質ポリスチレン系発泡性樹脂粒子。

【請求項 1 4】

請求項 1 ~ 1 0 のいずれか 1 つに記載の改質ポリスチレン系発泡性樹脂粒子の製造方法であり、

密閉容器に収容した、平均粒子径 3 0 ~ 1 0 0 0 n m の微粒子状のポリアクリル酸アルキルエステル系樹脂微粒子を含むポリスチレン系樹脂粒子に、熟成促進剤としてヒドロキシ脂肪酸アミドを、又は前記熟成促進剤及び気泡調整剤としてヒドロキシ非含有エチレンビス脂肪酸アミドを添加し、前記熟成促進剤の融点 T よりも 2 ~ 2 2 高い温度に加熱し、次いで発泡剤を添加して、前記ポリスチレン系樹脂粒子に前記熟成促進剤及び発泡剤、又は前記熟成促進剤、気泡調整剤及び発泡剤を含浸させる工程を含むことを特徴とする改質ポリスチレン系発泡性樹脂粒子の製造方法。

【請求項 1 5】

請求項 1 1 ~ 1 3 のいずれか 1 つに記載の改質ポリスチレン系発泡性樹脂粒子の製造方法であり、

密閉容器に収容した、平均粒子径 3 0 ~ 1 0 0 0 n m の微粒子状のポリアクリル酸アルキルエステル系樹脂微粒子を含むポリスチレン系樹脂粒子に、熟成促進剤としてヒドロキシ脂肪酸アミドを、又は前記熟成促進剤及び気泡調整剤としてヒドロキシ非含有エチレンビス脂肪酸アミドを添加し、前記熟成促進剤の融点 T よりも 2 ~ 2 2 高い温度で、前記ポリスチレン系樹脂粒子に前記熟成促進剤、又は前記熟成促進剤及び気泡調整剤を含浸させる工程、及び

次いで、得られたポリスチレン系樹脂粒子に、発泡剤、難燃剤及び難燃助剤を添加し、前記難燃助剤の 1 0 時間半減期温度よりも 1 0 ~ 2 6 低い温度で、前記ポリスチレン系樹脂粒子に前記発泡剤、難燃剤及び難燃助剤を含浸させる工程を含むことを特徴とする改質ポリスチレン系発泡性樹脂粒子の製造方法。

【請求項 1 6】

請求項 1 ~ 1 3 のいずれか 1 つに記載の改質ポリスチレン系発泡性樹脂粒子を発泡させて得られた発泡粒子。

【請求項 1 7】

請求項 1 6 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。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、改質ポリスチレン系発泡性樹脂粒子とその製造方法及び発泡粒子、発泡成形体に関する。本発明によれば、熟成日数が大幅に短縮され、高温保管において熟荒れし難い改質ポリスチレン系発泡性樹脂粒子を提供できる。

【背景技術】

【0 0 0 2】

ポリスチレン系樹脂からなる発泡成形体は、優れた緩衝性及び断熱性を有しかつ成形が容易であることから、包装材や断熱材として多用されている。

発泡成形体は、例えば、原料として発泡性粒子を用いるビーズ法により製造されている。すなわち、発泡性樹脂粒子を蒸気で加熱して予備発泡させて発泡粒子(予備発泡粒子)を得、得られた発泡粒子を金型のキャピティ内に充填して蒸気で二次発泡させつつ、発泡粒子同士を熱融着により一体化させることで発泡成形体を得ている。

【0 0 0 3】

樹脂粒子に発泡剤を含浸させてすぐに加熱発泡させると、発泡粒子中の気泡が不均一になることがあり、また高温で保管されると気泡が粗大化することがある。そのため、通常、樹脂粒子に発泡剤を含浸させた後、5日間程度、約 1 5 程度の放置(熟成)工程に付

10

20

30

40

50

される。

熟成工程は、発泡性樹脂粒子の保管コストを低減する観点から、できるだけ短縮することが望まれている。また、夏場に熟成工程を行う場合、保管に冷却が必要となるため、保管コストを低減する観点から、より高温で熟成可能な発泡性スチレン樹脂粒子が求められている。さらには、海外などに発泡性樹脂粒子を輸送する際に、40以上の高温で保管された場合、発泡性樹脂粒子が熱によるダメージ（ヒートショック）を受けて、その表面及び内部の気泡が荒れる（熱荒れ現象）という問題もある。

#### 【0004】

そこで、優れた物性を有する発泡成形体を得るために、樹脂粒子や発泡性樹脂粒子に関する様々な研究がなされている。

例えば、国際公開第W02012/043792号（特許文献1）には、ポリアクリル酸エステル系樹脂微粒子をポリスチレン系樹脂粒子の全体に分散させず、ポリスチレン系樹脂粒子の内部にポリアクリル酸エステル系樹脂微粒子を存在させたポリスチレン系樹脂粒子が開示されている。

また、国際公開第W02012/121084号（特許文献2）には、ポリスチレン系樹脂の連続相と連続相中に分散されたポリアクリル酸アルキルエステル系樹脂粒子からなる分散相とを有し、分散相が複合ポリスチレン系樹脂発泡粒子の気泡膜断面の気泡膜厚み方向に複数でかつ層状に存在する複合ポリスチレン系樹脂発泡粒子が開示されている。

これらは、耐衝撃性に優れた発泡成形体を与え得るとされている。

さらに、特開2011-68817号公報（特許文献3）には、ポリスチレン系樹脂中にポリアクリル酸エステル微粒子が分散してなるポリスチレン系樹脂粒子が記載され、この樹脂粒子は、成形性が良好な発泡性ポリスチレン系樹脂粒子および耐衝撃性に優れた発泡成形体を与え得るとされている。

#### 【0005】

特開平7-090105号公報（特許文献4）には、基本樹脂粒子が高シスポリブタジエンとスチレン系単量体とのグラフト重合で得ることができるスチレン系樹脂粒子であり、n-ペンタンを主成分とする発泡剤を含有し、発泡後の成形体が特定の密度、平均気泡径及び独立気泡率を有するスチレン系樹脂発泡成形体が開示されている。

また、特許文献4には、熟成日数を短縮するために、発泡性スチレン樹脂粒子にヒドロキシステアリン酸アミドを熟成促進剤として含有させることが記載されている。

この発泡成形体は、圧縮強度、圧縮歪の復元率などの弾性、耐衝撃性に優れるとされている。

#### 【0006】

特開平11-279320号公報（特許文献5）には、ポリスチレン系樹脂を内包するジエン系ゴム粒子をポリスチレン系樹脂からなる連続相に分散させ、揮発性発泡剤を含浸させた、トルエン可溶分の極限粘度数、トルエン不溶分の膨潤度SI及びゲル分含有率Gelが特定の関係を有する発泡性スチレン系樹脂粒子、及びそれを発泡成形させた特定の密度を有する発泡成形体が開示されている。

この発泡性スチレン系樹脂粒子は、成形性が良好で、耐衝撃性に優れた発泡成形体が得られるとされている。

#### 【0007】

特開平8-183874号公報（特許文献6）には、ハイインパクトポリスチレン系樹脂100質量部に、エチレンビスステアリルアミド、メチレンビスステアリルアミド、ポリエチレンワックス、ステアリン酸カルシウム及びタルクから選択される造核剤を0.03～1質量部混合したペレットに、水性懸濁液中で発泡剤としてペンタンを含浸する発泡性ポリスチレン系樹脂粒子の製造方法が開示されている。

この製造方法によれば、常温熟成が速くなり、高温下でも逆熟成し難い発泡性ポリスチレン系樹脂粒子が得られるとされている。

#### 【0008】

特開平9-40800号公報（特許文献7）には、ポリスチレン系樹脂粒子の水性懸濁

10

20

30

40

50

液中で、ポリスチレン系樹脂粒子に発泡剤を含浸させたのち、発泡剤含浸ポリスチレン系樹脂粒子を温風処理する発泡性ポリスチレン系樹脂粒子の製法が開示されている。

この製法によれば、逆熟成が生じ難く、また予備発泡させると、特定の範囲の均一な気泡径を有する発泡性ポリスチレン系樹脂粒子が得られるとされている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】国際公開第WO2012/043792号

【特許文献2】国際公開第WO2012/121084号

【特許文献3】特開2011-68817号公報

【特許文献4】特開平7-090105号公報

【特許文献5】特開平11-279320号公報

【特許文献6】特開平8-183874号公報

【特許文献7】特開平9-40800号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

上記の先行技術では、発泡性ポリスチレン系樹脂粒子の熟成日数について検討されていないか、検討されていても更なる改善が求められていた。

また、従来の方法では、樹脂粒子に熟成促進剤及び発泡剤、任意に気泡調整剤を、さらには難燃剤及び難燃助剤を添加しても、各添加剤が十分に樹脂粒子に含浸され難く、各添加剤の機能が十分に発揮され難いこともあった。

【0011】

そこで、本発明は、熟成日数が大幅に短縮され、高温保管において熟荒れし難い改質ポリスチレン系発泡性樹脂粒子とその製造方法及び発泡剤、発泡成形体を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0012】

かくして、本発明によれば、ポリスチレン系樹脂と、ポリアクリル酸アルキルエステル系樹脂と、発泡剤と、熟成促進剤とを含む改質ポリスチレン系発泡性樹脂粒子であり、

前記ポリアクリル酸アルキルエステル系樹脂が、平均粒子径30～1000nmの微粒子状で前記ポリスチレン系樹脂中に存在し、

前記熟成促進剤が、ヒドロキシ脂肪酸アミドである

ことを特徴とする改質ポリスチレン系発泡性樹脂粒子が提供される。

【0013】

また、本発明によれば、気泡調整剤としてヒドロキシ非含有エチレンビス脂肪酸アミドをさらに含む上記の改質ポリスチレン系発泡性樹脂粒子、及び難燃剤としてテトラプロモビスフェノールAビス(2,3-ジプロモ2-メチルプロピル)エーテル又はテトラプロモシクロオクタンと、難燃助剤としてジクミルパーオキサイドとをさらに含む上記の改質ポリスチレン系発泡性樹脂粒子が提供される。

【0014】

さらに、本発明によれば、上記の改質ポリスチレン系発泡性樹脂粒子の製造方法であり、

密閉容器に収容した、平均粒子径30～1000nmの微粒子状のポリアクリル酸アルキルエステル系樹脂微粒子を含むポリスチレン系樹脂粒子に、熟成促進剤としてヒドロキシ脂肪酸アミドを、又は前記熟成促進剤及び気泡調整剤としてヒドロキシ非含有エチレンビス脂肪酸アミドを添加し、前記熟成促進剤の融点Tよりも2～22高い温度に加熱し、次いで発泡剤を添加して、前記ポリスチレン系樹脂粒子に前記熟成促進剤及び発泡剤、又は前記熟成促進剤、気泡調整剤及び発泡剤を含浸させる工程を含むことを特徴とする改質ポリスチレン系発泡性樹脂粒子の製造方法が提供される。

10

20

30

40

50

## 【0015】

さらにまた、本発明によれば、上記の改質ポリスチレン系発泡性樹脂粒子の製造方法であり、

密閉容器に収容した、平均粒子径30～1000nmの微粒子状のポリアクリル酸アルキルエステル系樹脂微粒子を含むポリスチレン系樹脂粒子に、熟成促進剤としてヒドロキシ脂肪酸アミドを、又は前記熟成促進剤及び気泡調整剤としてヒドロキシ非含有エチレンビス脂肪酸アミドを添加し、前記熟成促進剤の融点Tよりも2～22高い温度で、前記ポリスチレン系樹脂粒子に前記熟成促進剤、又は前記熟成促進剤及び気泡調整剤を含浸させる工程、及び

次いで、得られたポリスチレン系樹脂粒子に、発泡剤、難燃剤及び難燃助剤を添加し、前記難燃助剤の10時間半減期温度よりも10～26低い温度で、前記ポリスチレン系樹脂粒子に前記発泡剤、難燃剤及び難燃助剤を含浸させる工程を含むことを特徴とする改質ポリスチレン系発泡性樹脂粒子の製造方法が提供される。

10

## 【0016】

また、本発明によれば、上記の改質ポリスチレン系発泡性樹脂粒子を発泡させて得られた発泡粒子、及びその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】

## 【0017】

本発明によれば、熟成日数が大幅に短縮され、高温保管において熟荒れし難い改質ポリスチレン系発泡性樹脂粒子とその製造方法及び発泡粒子、発泡成形体を提供することができる。

20

また、本発明によれば、難燃剤及び難燃助剤を添加することにより、高発泡倍率でも優れた耐衝撃性を有し、難燃性、耐熱性、低VOCの基準を満たす発泡成型体を提供することができる。

さらに、本発明の改質ポリスチレン系発泡性樹脂粒子の製造方法では、樹脂粒子に熟成促進剤、気泡調整剤及び発泡剤を、さらには難燃剤及び難燃助剤を添加する際に、熟成促進剤の融点T及び難燃助剤の10時間半減期温度に応じて、工程を分割しかつ温度を制御するので、各添加剤が十分に樹脂粒子に含浸され、各添加剤の機能を十分に発揮させることができる。

## 【0018】

30

また、本発明の改質ポリスチレン系発泡性樹脂粒子は、

(1)ヒドロキシ脂肪酸アミドが、炭素数4～30の脂肪酸由来部位を有するヒドロキシ高級脂肪酸アミドである、

(2)ヒドロキシ脂肪酸アミドが、12-ヒドロキシステアリン酸アミドである、

(3)ヒドロキシ脂肪酸アミドが、改質ポリスチレン系発泡性樹脂粒子の樹脂成分100質量部に対して0.01～0.50質量部の割合で含まれる、及び

(4)ポリアクリル酸アルキルエステル系樹脂が、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル又はこれらの混合物の重合体から形成されかつポリスチレン系樹脂100質量部に対して5～100質量部である、

のいずれか1つの条件を満たす場合に、上記の優れた効果を更に発揮する。

40

## 【0019】

さらに、本発明の改質ポリスチレン系発泡性樹脂粒子は、

(5)気泡調整剤としてヒドロキシ非含有エチレンビス脂肪酸アミドをさらに含む、

(6)ヒドロキシ非含有エチレンビス脂肪酸アミドが、炭素数4～30の脂肪酸由来部位を有するヒドロキシ非含有エチレンビス高級脂肪酸アミドである、

(7)ヒドロキシ非含有エチレンビス脂肪酸アミドが、エチレンビスステアリン酸アミドである、

(8)ヒドロキシ非含有エチレンビス脂肪酸アミドが、改質ポリスチレン系発泡性樹脂粒子の樹脂成分100質量部に対して0.01～0.25質量部の割合で含まれる、及び

(9)ヒドロキシ脂肪酸アミドとヒドロキシ非含有エチレンビス脂肪酸アミドが、1：

50

0.25 ~ 1 (質量比)の割合で含まれる

のいずれか1つの条件を満たす場合に、上記の優れた効果を更に発揮する。

【0020】

さらにまた、本発明の改質ポリスチレン系発泡性樹脂粒子は、

(10) 難燃剤としてテトラプロモビスフェノールAビス(2,3-ジプロモ2-メチルプロピル)エーテル又はテトラプロモシクロオクタンと、難燃助剤としてジクミルパーオキサイドとをさらに含む、

(11) 難燃剤と難燃助剤が、改質ポリスチレン系発泡性樹脂粒子の樹脂成分100質量部に対して、0.1~1.0質量部と0.1~0.5質量部の割合で含まれる、及び

(12) 難燃剤と難燃助剤が、1:0.12~0.63(質量比)の割合で含まれる  
のいずれか1つの条件を満たす場合に、上記の優れた効果を更に発揮する。

10

【図面の簡単な説明】

【0021】

【図1】 熟成促進剤を125の処理で含浸した発泡粒子と、熟成促進剤を含まない発泡粒子との対比を示す図である。

【図2】 発泡成形体の割れ量の測定方法を説明するための概略図である。

【発明を実施するための形態】

【0022】

[改質ポリスチレン系発泡性樹脂粒子]

本発明の改質ポリスチレン系発泡性樹脂粒子(以下「発泡性粒子」ともいう)は、ポリスチレン系樹脂と、ポリアクリル酸アルキルエステル系樹脂と、発泡剤と、熟成促進剤とを含む改質ポリスチレン系発泡性樹脂粒子であり、ポリアクリル酸アルキルエステル系樹脂が、平均粒子径30~1000nmの微粒子状で前記ポリスチレン系樹脂中に存在し、熟成促進剤が、ヒドロキシ脂肪酸アミドであることを特徴とする。

20

なお、本発明において、平均粒子径30~1000nmの微粒子状のポリアクリル酸アルキルエステル系樹脂を「ポリアクリル酸アルキルエステル系樹脂微粒子」、それが存在するポリスチレン系樹脂を「改質ポリスチレン系樹脂」または「改質樹脂」、その粒子を「改質ポリスチレン系樹脂粒子」という。

【0023】

本発明の発泡性粒子は、予備発泡させたときに、全体的に気泡が均一であり、かつ良好な熱安定性を有する発泡粒子を提供することができる。

30

図1は、熟成促進剤を125の処理で含浸した発泡粒子と、熟成促進剤を添加せずに100の処理で含浸した発泡粒子との対比を示す図である。本発明のように熟成促進剤を125の処理で含浸した発泡粒子は、熟成促進剤を添加せずに100の処理で含浸した発泡粒子に比べて、熟成日数が短い内に発泡したにも関わらず全体的に気泡が均一であり、実施例に示すような熱安定性評価でも良好な結果を示す。

【0024】

(改質ポリスチレン系樹脂)

本発明の発泡性粒子において、ポリアクリル酸アルキルエステル系樹脂は、平均粒子径30~1000nmの微粒子状でポリスチレン系樹脂中に存在する。

40

すなわち、本発明の発泡性粒子の樹脂は、ポリスチレン系樹脂とポリアクリル酸アルキルエステル系樹脂とを組み合わせた(複合した)樹脂である。

【0025】

また、改質樹脂は、ポリスチレン系樹脂からなる分散媒中に、ポリアクリル酸アルキルエステル系樹脂微粒子からなる分散質が分散された形態であることが好ましく、前者を「連続相」、後者を「分散相」という。

改質樹脂に発泡剤を含浸させて発泡させた発泡粒子中の分散相は、発泡粒子の気泡膜を厚み方向の断面で見たときに、ポリアクリル酸アルキルエステル系樹脂微粒子が厚み方向に複数でかつ層状に存在する構造であるのが好ましい。

すなわち、発泡粒子及び発泡成形体中の気泡膜単位で見れば、微粒子が略均一に分散し

50

ているものと考えられ、このような観点で、連続相における微粒子の分布状態は発泡粒子及び発泡成形体において略均一であるものと考えられる。

【0026】

改質樹脂の形状は特に限定されず、例えば、球状、楕円球状、円柱状等を取りうる。好ましくは、球状である。

本発明の改質樹脂が球状であるとき、その平均粒子径は、その後、発泡剤を含浸させて発泡させた発泡粒子の成形型内への充填性等を考慮すると、0.3～2.0mmであるのが好ましく、より好ましくは0.5～1.5mmである。

【0027】

改質樹脂は、質量平均分子量(MW)200,000～350,000及び質量平均分子量(MW)に対するZ平均分子量(MZ)の比(MZ/MW)2～4であるのが好ましい。

質量平均分子量(MW)が200,000未満では、気泡膜中のポリアクリル酸アルキルエステル系樹脂微粒子が配向され難くなり、発泡成形体としたときに耐衝撃性が低下することがある。一方、質量平均分子量(MW)350,000を超えると、発泡粒子を発泡成形するとき発泡性が低下し、発泡成形体表面の伸びが不足して発泡成形体の外観が劣ることがある。

【0028】

また、質量平均分子量(MW)に対するZ平均分子量(MZ)の比(MZ/MW)が2未満では、気泡膜中のポリアクリル酸アルキルエステル系樹脂微粒子が配向され難くなり、発泡成形体としたときに耐衝撃性が低下することがある。一方、質量平均分子量(MW)に対するZ平均分子量(MZ)の比(MZ/MW)が4を超えると、発泡粒子を発泡成形するとき発泡性が低下し、発泡成形体表面の伸びが不足して発泡成形体の外観が劣ることがある。

より好ましい質量平均分子量(MW)は230,000～330,000であり、より好ましい質量平均分子量(MW)に対するZ平均分子量(MZ)の比(MZ/MW)は2～3である。

【0029】

(ポリスチレン系樹脂)

ポリスチレン系樹脂としては、スチレン系単量体を主成分とする樹脂であれば特に限定されず、スチレン又はスチレン誘導体の単独又は共重合体が挙げられる。

スチレン誘導体としては、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン、クロロスチレン、エチルスチレン、イソプロピルスチレン、ジメチルスチレン、プロモスチレン等が挙げられる。これらのスチレン系単量体は、単独で用いられても、併用されてもよい。

【0030】

ポリスチレン系樹脂は、スチレン系単量体と共重合可能なビニル系単量体を併用したものであってもよい。

ビニル系単量体としては、例えば、*o*-ジビニルベンゼン、*m*-ジビニルベンゼン、*p*-ジビニルベンゼン等のジビニルベンゼン、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート等のアルキレングリコールジ(メタ)アクリレート等の多官能性単量体；(メタ)アクリロニトリル、メチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート等が挙げられる。これらの中でも、多官能性モノマーが好ましく、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、*n*が4～16のポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジビニルベンゼンがより好ましく、ジビニルベンゼン、エチレングリコールジ(メタ)アクリレートが特に好ましい。尚、併用される単量体は、単独で用いられても、併用されてもよい。

また、併用される単量体を使用する場合、その含有量は、スチレン系単量体が主成分となる量(例えば、50質量%以上)になるように設定されることが好ましい。

本発明において「(メタ)アクリル」とは、「アクリル」又は「メタクリル」を意味する。

10

20

30

40

50

## 【0031】

(ポリアクリル酸アルキルエステル系樹脂微粒子)

ポリアクリル酸アルキルエステル系樹脂微粒子としては、アクリル酸アルキルエステル系単量体を主成分とする樹脂であれば特に限定されず、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ペンチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ヘキシル等が挙げられ、これらの中でもアクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシルが好ましい。これらのアクリル酸アルキルエステル系単量体は、単独で用いられても、併用されてもよい。なお、上記「アルキル」の炭素数は1~30を意味する。

したがって、ポリアクリル酸アルキルエステル系樹脂微粒子は、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル又はこれらの混合物の重合体から形成されてなるのが好ましい。

10

## 【0032】

ポリアクリル酸アルキルエステル系樹脂微粒子は、ポリスチレン系樹脂100質量部に対して5~100質量部であるのが好ましい。

樹脂微粒子の質量割合が上記の範囲であれば、より優れた機械強度、成形性及び耐衝撃性を有する発泡成形体を提供することができる。

樹脂微粒子がポリスチレン系樹脂100質量部に対して5質量部未満では、得られた発泡成形体の耐衝撃性向上の効果が十分に得られないことがある。一方、樹脂微粒子がポリスチレン系樹脂100質量部に対して100質量部を超えると、得られた改質発泡性粒子を高倍率発泡させることが困難となり、発泡成形体を低密度化できないことがある。より好ましい樹脂微粒子は、ポリスチレン系樹脂100質量部に対して10~70質量部である。

20

本発明において、原材料となる樹脂及び単量体の比率は、発泡粒子及び発泡成形体におけるそれらの比率と略同一である。

## 【0033】

改質樹脂中の樹脂微粒子の平均粒子径は、30~1000nmである。

樹脂微粒子の平均粒子径が30nm未満では、得られた発泡成形体の耐衝撃性が不十分になることがある。一方、樹脂微粒子の平均粒子径が1000nmを超えると、発泡剤の逸散速度が早くなることがある。より好ましい樹脂微粒子の平均粒子径は150~600nmである。

30

## 【0034】

(改質ポリスチレン系樹脂の製造)

本発明の改質樹脂は、例えば、水性媒体中で、ポリスチレン系樹脂からなる種粒子に、アクリル酸アルキルエステルを含む単量体混合物を吸収させた後、単量体混合物を重合させて、種粒子中にポリアクリル酸アルキルエステル系樹脂微粒子を分散形成する工程、続く水性媒体中で、ポリアクリル酸アルキルエステル系樹脂微粒子が分散形成された種粒子に、スチレン系単量体を含む単量体混合物を吸収させた後、単量体混合物を重合させて、ポリスチレン系樹脂粒子をさらに成長させる工程により製造することができる。

40

## 【0035】

より具体的には、本発明の改質発泡性粒子は、ポリスチレン系樹脂からなる種粒子を水中に分散させてなる分散液中に、ポリスチレン系樹脂からなる種粒子100質量部に対して、アクリル酸アルキルエステル系単量体10~90質量部を供給し、このアクリル酸アルキルエステル系単量体を種粒子に吸収、重合させてポリスチレン系樹脂粒子を成長させる第1重合工程、次いでこの分散液中にスチレン系単量体を供給し、これを種粒子に吸収、重合させてポリスチレン系樹脂粒子をさらに成長させる第2重合工程により製造することができる。

第1重合工程に用いられるアクリル酸アルキルエステル系単量体及びその使用量並びに第2重合工程に用いられるスチレン系単量体は、(ポリスチレン系樹脂)及び(ポリアクリル酸アルキルエステル系樹脂微粒子)に記載のとおりである。

50

## 【0036】

(種粒子)

ポリスチレン系樹脂からなる種粒子は、特に限定されず、公知の方法により製造できる。例えば、懸濁重合法や、押出機で原料樹脂を溶融混練後、ストランド状に押し出し、所望の粒子径でカットする方法が挙げられる。また、一部又は全部にポリスチレン系樹脂回収品を用いることができ、懸濁重合法やカットする方法で得られた粒子をそのまま、又はその粒子に、水性媒体中で、スチレン系単量体を含浸・重合させることにより得られる粒子であってもよい。

種粒子の粒子径は、作成する改質樹脂粒子の平均粒子径等に応じて適宜調整でき、例えば平均粒子径1mmの改質樹脂粒子を作成する場合には、平均粒子径0.4~0.7mm程度の種粒子を用いることが好ましい。

また、種粒子の質量平均分子量は特に限定されないが、好ましくは15万~70万であり、より好ましくは20万~50万である。

## 【0037】

(重合開始剤)

上記の製造方法で使用する重合開始剤としては、従来からスチレン系単量体の重合に用いられるものであれば、特に限定されず、例えば、ベンゾイルパーオキサイド、ラウリルパーオキサイド、t-ブチルパーオキシベンゾエート、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエ、t-ブチルパーオキサイド、t-ブチルパーオキシピバレート、t-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、t-ブチルパーオキシアセテート、2,2-ビス(t-ブチルパーオキシ)ブタン、t-ブチルパーオキシ-3,3,5-トリメチルヘキサノエート、ジ-t-ブチルパーオキシヘキサヒドロテレフタレート、2,2-ジ-t-ブチルパーオキシブタン、ジ-t-ヘキシルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド等の有機過酸化物やアゾビスイソブチロニトリル、アゾビスジメチルバレロニトリル等のアゾ化合物等が挙げられる。これらは単独で用いられても、併用されてもよいが、10時間の半減期を得るための分解温度が60~130にある複数種類の重合開始剤を併用することが好ましい。

## 【0038】

(懸濁安定剤)

また、上記の製造において、スチレン系単量体の液滴及びポリスチレン系樹脂種粒子の分散性を安定させるために懸濁安定剤を用いてもよい。このような懸濁安定剤としては、従来からスチレン系単量体の懸濁重合に用いられているものであれば特に限定されず、例えば、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ポリアクリルアミド、ポリビニルピロリドン等の水溶性高分子や、第三リン酸カルシウム、ピロリン酸マグネシウム等の難溶性無機化合物等が挙げられる。

また、難溶性無機化合物を用いる場合には、通常アニオン界面活性剤が併用される。

## 【0039】

このようなアニオン界面活性剤としては、例えば、脂肪酸石鹼、N-アシルアミノ酸又はその塩、アルキルエーテルカルボン酸塩等のカルボン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸エステル塩、アルキルスルホ酢酸塩、-オレフィンスルホン酸塩等のスルホン酸塩、高級アルコール硫酸エステル塩、第二級高級アルコール硫酸エステル塩、アルキルエーテル硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸塩等の硫酸エステル塩、アルキルエーテルリン酸エステル塩、アルキルリン酸エステル塩等のリン酸エステル塩等が挙げられる。

## 【0040】

(他の添加剤)

他の添加剤としては、物性を損なわない範囲内において、可塑剤、滑剤、結合防止剤、融着促進剤、帯電防止剤、展着剤、架橋剤、充填剤、着色剤等が挙げられる。

## 【0041】

可塑剤としては、トルエン、スチレン、キシレン、シクロヘキサン、フタル酸エステル

10

20

30

40

50

、グリセリンジアセトモノラウレート、グリセリントリステアレート、ジアセチル化グリセリンモノステアレート等のグリセリン脂肪酸エステル、ジイソブチルアジペートのようなアジピン酸エステル等が挙げられる。

【0042】

滑剤としては、パラフィンワックス、ステアリン酸亜鉛等の金属石鹸、ステアリン酸トリグリセリド、ステアリン酸モノグリセリド等の脂肪酸エステルが挙げられる。

結合防止剤としては、例えば、炭酸カルシウム、シリカ、タルク、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウム等の金属石鹸、水酸化アルミニウム、第三リン酸カルシウム、ジメチルシリコン等が挙げられる。

【0043】

融着促進剤としては、例えばステアリン酸、ステアリン酸トリグリセリド、ヒドロキシステアリン酸トリグリセリド、ステアリン酸ソルビタンエステル、ポリエチレンワックス等が挙げられる。

帯電防止剤としては、例えばポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテル、ステアリン酸モノグリセリド、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン等が挙げられる。

展着剤としては、ポリブテン、ポリエチレングリコール、シリコンオイル、プロピレングリコール、グリセリン、流動パラフィン等が挙げられる。

【0044】

(ポリブタジエン末端アクリレート)

改質樹脂には、ポリブタジエン末端アクリレート由来の成分がさらに含まれているのが好ましい。

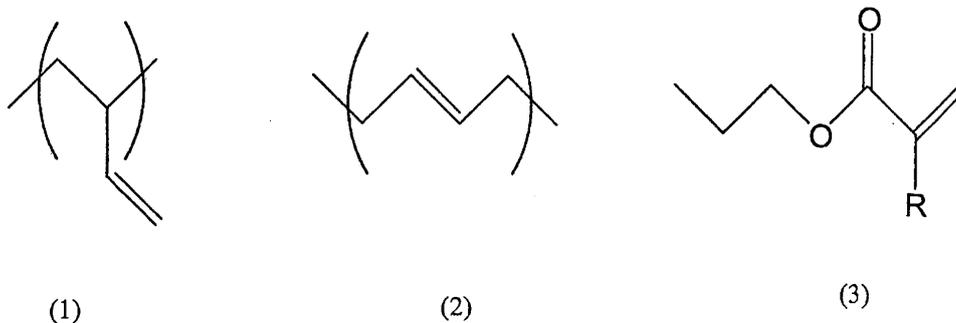
これにより、ポリスチレンとポリアクリル酸エステルを相溶化して、さらに耐衝撃性を向上させた発泡成形体を提供することができる。

【0045】

ポリブタジエン末端アクリレートには、80%以上の1,2-結合と、1,4-結合とを含有するポリブタジエン分子に1以上の(メタ)アクリロイル基が結合した構造の単量体を使用できる。この単量体は、ポリブタジエン分子末端に(メタ)アクリロイル基を導入した構造が好ましい。具体的には、ポリブタジエン末端アクリレートは、1,2-結合による下記繰り返し単位(1)及び1,4-結合による下記繰り返し単位(2)を含有するポリブタジエン分子と、ポリブタジエン分子の一方の末端又は両末端に下記式(3)で表される官能基((メタ)アクリロイル基)を有する単量体である。

【0046】

【化1】



【0047】

単位(1)と(2)のモル比は、(1) / [(1) + (2)] 0.8であることが好ましい。単位(2)は、トランス構造であっても、シス構造であってもよい。また、単位(1)と(2)はランダム、ブロック、交互等の種々の繰り返し形態で単量体中に存在しうる。

式(3)中、Rは、水素原子又は炭素数1~4の低級アルキル基であることが好ましい

。式(3)の官能基は、ポリブタジエン分子の両末端に位置していることが好ましい。

ポリブタジエン末端アクリレートは、例えば、大阪有機化学工業社から入手可能な商品名BAC-45、BAC-15等を使用できる。また、以下の公知の方法により、新たに合成したものも使用できる。

#### 【0048】

すなわち、水酸基含有ポリブタジエンと(メタ)アクリル基を有する化合物とを反応させることにより、ポリブタジエン構造に(メタ)アクリル基を導入する方法が挙げられる。

上記方法には、例えば、(i)p-トルエンスルホン酸のような脱水触媒を用いて、水酸基含有ポリブタジエンの水酸基と、(メタ)アクリル基を有する化合物のカルボキシル基とを脱水反応させる方法、(ii)チタン触媒、スズ触媒等のエステル交換触媒を用いて、(メタ)アクリル酸エステルとポリブタジエンの水酸基とのエステル交換反応させる方法が挙げられる。

(メタ)アクリル基を有する化合物としては、例えば、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル等が挙げられる(プロピル及びブチルは構造異性体を含む)。

#### 【0049】

ポリブタジエン末端アクリレートは、200~15,000の範囲の数平均分子量を有することが好ましい。数平均分子量が200未満では、改質樹脂粒子の弾性が低下することがある。15,000を超えると、反応系内に投入、溶解させにくいことがある。より好ましい数平均分子量は、2500~10,000の範囲である。ここでの数平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフで測定することにより得られた値である。

#### 【0050】

ポリブタジエン末端アクリレートは、500~9000Pa・sの範囲の粘度(25)を有していることが好ましい。粘度が500Pa・s未満では、改質樹脂粒子の弾性が低下することがある。9000Pa・sを超えると、反応系内に投入、溶解させにくいことがある。より好ましい粘度は、4000~8000Pa・sの範囲である。ここでの粘度は、回転式粘度計で測定することにより得られた値である。

#### 【0051】

ポリブタジエン末端アクリレート由来の成分は、改質樹脂100質量部に対して、0.1~3.0質量部の範囲で改質樹脂粒子中に含まれていることが好ましい。この成分の含有量が、0.1質量部未満では、改質樹脂粒子の弾性が低下することがある。3.0質量部を超えると、改質樹脂粒子に吸収されにくいことがある。より好ましい含有量は、0.1~2.0質量部の範囲、特に0.5~1.0質量部の範囲である。

#### 【0052】

(発泡剤)

発泡剤としては、従来からポリスチレン系樹脂の発泡に用いられているものであれば、特に限定されず、例えば、イソブタン、n-ブタン、n-ペンタン、イソペンタン、ネオペンタン、シクロペンタン等の炭素数10以下の脂肪族炭化水素等の揮発性発泡剤が挙げられ、特にブタン系発泡剤、ペンタン系発泡剤が好ましく、ペンタンを主成分(例えば、50質量%以上)として含む揮発性発泡剤が特に好ましい。なお、ペンタンは可塑剤としての作用も期待できる。

#### 【0053】

発泡剤の発泡性粒子における含有量は、その樹脂成分100質量部に対して通常2~10質量部の範囲とされ、3~10質量部の範囲が好ましく、5~8質量部の範囲が特に好ましい。

発泡剤の含有量が少なく、例えば2質量部未満では、発泡性粒子から低密度の発泡成形体を得ることができないことがあると共に、型内発泡成形時の二次発泡力を高める効果が得られないために、発泡成形体の外観が低下することがある。一方、発泡剤の含有量が多く、例えば10質量部を超えると、発泡粒子を用いた発泡成形体の製造工程における冷却

10

20

30

40

50

工程に要する時間が長くなり生産性が低下することがある。

【0054】

(発泡助剤)

本発明の発泡性粒子には、発泡剤と共に発泡助剤を含有させることができる。

発泡助剤としては、従来からポリスチレン系樹脂の発泡に用いられているものであれば、特に限定されず、例えば、スチレン、トルエン、エチルベンゼン、キシレン等の芳香族有機化合物、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の環式脂肪族炭化水素、酢酸エチル、酢酸ブチル等の1気圧下における沸点が200以下の溶剤が挙げられる。

【0055】

発泡助剤の発泡性樹脂粒子中における含有量は、その樹脂成分100質量部に対して通常0.2~2.5質量部の範囲とされ、0.3~2質量部の範囲が好ましい。

発泡助剤の含有量が少なく、例えば0.2質量部未満では、ポリスチレン系樹脂の可塑化効果が発現しないことがある。一方、また、発泡助剤の含有量が多く、2.5質量部を超えると、発泡性粒子を発泡成形させて得られる発泡成形体に収縮や融けが発生して外観が低下したり、或いは発泡粒子を用いた発泡成形体の製造工程における冷却工程に要する時間が長くなることがある。

【0056】

(熟成促進剤)

熟成促進剤には、ヒドロキシ脂肪酸アミドが使用される。

ヒドロキシ脂肪酸アミドは、熟成を促進し、気泡を安定化させる機能を有する限り特に限定されないが、炭素数4~30の脂肪酸由来部位を有するヒドロキシ高級脂肪酸アミドが好ましい。具体的な気泡安定化剤は、12-ヒドロキシステアリン酸アミド、12-ヒドロキシステアリン酸ビスアミド等が挙げられる。

【0057】

ヒドロキシ脂肪酸アミドは、発泡性粒子の樹脂成分100質量部に対して0.01~0.50質量部の割合で含まれていることが好ましい。含有量が0.01質量部未満では、熟成条件の改善効果が小さいことがある。一方、含有量が0.50質量部を超えると、発泡粒子表層の気泡が細くなり過ぎて成形時の融着性が低下することがある。好ましい含有量は、0.05~0.30質量部であり、更に好ましい含有量は、0.10~0.20質量部である。

なお、ヒドロキシ脂肪酸アミドの製造時の使用量と、発泡性粒子中の含有量とは、ほぼ同じである。

【0058】

(気泡調整剤)

気泡調整剤には、ヒドロキシ非含有エチレンビス脂肪酸アミドが使用される。

ヒドロキシ非含有エチレンビス脂肪酸アミドは、ヒドロキシ基が含まれておらず、気泡を調整し、熟成日数を短縮する機能を有する限り特に限定されないが、炭素数4~30の脂肪酸由来部位を有するヒドロキシ非含有エチレンビス高級脂肪酸アミドが好ましい。具体的な気泡安定化剤は、エチレンビスステアリン酸アミド、メチレンビスステアリン酸アミド等が挙げられる。

【0059】

ヒドロキシ非含有エチレンビス脂肪酸アミドは、発泡性粒子の樹脂成分100質量部に対して0.01~0.25質量部の割合で含まれていることが好ましい。含有量が0.01質量部未満では、熟成条件の改善効果が小さいことがある。一方、含有量が0.25質量部を超えると、発泡粒子表層の気泡が細くなり過ぎて成形時の融着性が低下することがある。好ましい含有量は、0.05~0.20質量部であり、更に好ましい含有量は、0.05~0.10質量部である。

なお、ヒドロキシ非含有エチレンビス脂肪酸アミドの製造時の使用量と、発泡性粒子中の含有量とは、ほぼ同じである。

【0060】

10

20

30

40

50

ヒドロキシ脂肪酸アミドとヒドロキシ非含有エチレンビス脂肪酸アミドとを共に含有する場合、その組み合わせは、所定の効果が得られさえすれば特に限定されないが、それらを構成する脂肪酸が、スチレン系樹脂への相溶性の観点から、同じものが好ましい。例えば、12-ヒドロキシステアリン酸アミドとエチレンビスステアリン酸アミドの組み合わせが挙げられる。

ヒドロキシ脂肪酸アミドとヒドロキシ非含有エチレンビス脂肪酸アミドは、1:0.25~1(質量比)の割合で発泡性粒子に含まれることが好ましい。ヒドロキシ非含有エチレンビス脂肪酸アミドの割合が0.25未満では、熟成日数の短縮が不十分となることある。一方、割合が1を超えると、短時間及び高温での気泡の安定化が不十分となることある。より好ましい両剤の割合は、1:0.25~0.7であり、更に好ましくは1:0.3~0.5である。ヒドロキシ脂肪酸アミドとヒドロキシ非含有エチレンビス脂肪酸アミドの合計量は、発泡性粒子の樹脂成分100質量部に対して、0.15~0.40質量部の範囲であることが好ましい。

10

#### 【0061】

(改質ポリスチレン系発泡性樹脂粒子の製造方法1)

本発明の改質ポリスチレン系発泡性樹脂粒子の製造方法は、密閉容器に収容した、平均粒子径30~1000nmの微粒子状のポリアクリル酸アルキルエステル系樹脂微粒子を含むポリスチレン系樹脂粒子に、熟成促進剤としてヒドロキシ脂肪酸アミドを、又は前記熟成促進剤及び気泡調整剤としてヒドロキシ非含有エチレンビス脂肪酸アミドを添加し、前記熟成促進剤の融点Tよりも2~22高い温度に加熱し、次いで発泡剤を添加して、前記ポリスチレン系樹脂粒子に前記熟成促進剤及び発泡剤、又は前記熟成促進剤、気泡調整剤及び発泡剤を含浸させる工程を含むことを特徴とする。

20

#### 【0062】

上記の製造方法では、熟成促進剤の融点Tよりも2~22、好ましくは12~17高い温度で、改質樹脂に熟成促進剤、気泡調整剤及び発泡剤を含浸させる。

これにより、熟成促進剤を改質樹脂内部にまで十分に含浸させることができ、熟成日数が大幅に短縮され、40で20時間というような高温保管において熟荒れし難い発泡性粒子を提供することができる。

本発明のようなポリスチレン系樹脂の連続相(海)にポリアクリル酸エステル系樹脂微粒子の分散相(島)が存在する構造を有する改質樹脂粒子に、熟成促進剤の融点を指標とする温度で、熟成促進剤及び気泡調整剤を含浸させる技術はこれまでになかった。

30

熟成促進剤が12-ヒドロキシステアリン酸アミドである場合、融点が108~111であり、120~125で1.5~3時間含浸処理するのが好ましい。

#### 【0063】

(難燃剤および難燃助剤)

本発明の発泡性粒子は、難燃剤及び難燃助剤を含むのが好ましい。

難燃剤及び難燃助剤は、通常、ポリスチレン系樹脂用に用いられるものであれば特に限定されない。

難燃剤としては、テトラブロモシクロオクタン、ヘキサブロモシクロドデカン、トリスジブロモプロピルホスフェート、テトラブロモビスフェノールA、テトラブロモビスフェノールA-ビス(2,3-ジブromo-2-メチルプロピル)エーテル、テトラブロモビスフェノールA-ビス(2,3-ジブromoプロピル)エーテル等が挙げられる。

40

難燃助剤としては、2,3-ジメチル-2,3-ジフェニルブタン、3,4-ジメチル-3,4-ジフェニルヘキサン、ジクミルパーオキシサイド、クメンヒドロパーオキシサイド等の有機過酸化物が挙げられる。

これらの中でも、難燃剤としてテトラブロモビスフェノールAビス(2,3-ジブromo-2-メチルプロピル)エーテル又はテトラブロモシクロオクタンと、難燃助剤としてジクミルパーオキシサイドとの組み合わせが特に好ましい。

#### 【0064】

難燃剤と難燃助剤は、発泡性粒子の樹脂成分100質量部に対して、0.1~1.0質

50

量部と0.1~0.5質量部の割合で含まれていることが好ましい。

難燃剤の含有量が0.1質量部未満では、改質ポリスチレン系発泡性樹脂粒子を用いて得られる発泡成形体の難燃性が不十分なことがある。一方、含有量が1.0質量部を超えると、発泡成形体の耐熱性が低下することがある。好ましい含有量は、0.3~0.9質量部であり、更に好ましい含有量は、0.5~0.8質量部である。

難燃剤の含有量が0.1質量部未満では、難燃剤を添加した効果が発現しないことがある。一方、含有量が0.5質量部を超えると、改質ポリスチレン系発泡性樹脂粒子の発泡成形性が低下することがある。好ましい含有量は、0.15~0.4質量部であり、更に好ましい含有量は、0.2~0.3質量部である。

#### 【0065】

難燃剤と難燃剤とは、1:0.12~0.63(質量比)の割合で発泡性粒子に含まれることが好ましい。難燃剤の割合が0.12未満では、燃えやすく、難燃性が低下することがある。難燃剤の割合が0.63を超えると、成形品の耐衝撃性が低下することがある。より好ましい両剤の割合は、1:0.2~0.5であり、更に好ましくは1:0.3~0.4である。難燃剤と難燃剤の合計量は、発泡性粒子に対して、0.5~1.3質量部の範囲であることが好ましい。

難燃剤と難燃剤とは、発泡性粒子中に、0.1~1.0質量部と0.1~0.5質量部の割合で含まれるのが好ましい。

#### 【0066】

(改質ポリスチレン系発泡性樹脂粒子の製造方法2)

難燃剤と難燃剤をさらに含む、本発明の改質ポリスチレン系発泡性樹脂粒子の製造方法は、密閉容器に収容した、平均粒子径30~1000nmの微粒子状のポリアクリル酸アルキルエステル系樹脂微粒子を含むポリスチレン系樹脂粒子に、熟成促進剤としてヒドロキシ脂肪酸アミドを、又は前記熟成促進剤及び気泡調整剤としてヒドロキシ非含有エチレンビス脂肪酸アミドを添加し、前記熟成促進剤の融点Tよりも2~22高い温度で、前記ポリスチレン系樹脂粒子に前記熟成促進剤、又は前記熟成促進剤及び気泡調整剤を浸させる工程、及び

次いで、得られたポリスチレン系樹脂粒子に、発泡剤、難燃剤及び難燃剤を添加し、前記難燃剤の10時間半減期温度よりも10~26低い温度で、前記ポリスチレン系樹脂粒子に前記発泡剤、難燃剤及び難燃剤を浸させる工程を含むことを特徴とする。

#### 【0067】

上記の製造方法では、熟成促進剤の融点Tよりも2~22、好ましくは12~17高い温度で、改質樹脂に熟成促進剤及び気泡調整剤を浸させ、さらに難燃剤の10時間半減期温度よりも10~26、好ましくは16~26低い温度で、改質樹脂に発泡剤、難燃剤及び難燃剤を浸させる。

これにより、熟成促進剤を改質樹脂内部にまで十分に浸させることができ、かつ難燃剤を変質させることなく十分に浸させることができ、熟成日数が大幅に短縮され、高温保管時及び輸送時において熱荒れし難い、難燃性に優れた発泡性粒子を提供することができる。

難燃剤がジクミルパーオキサイドである場合、10時間半減期温度が116付近であり、90~100で3~4.5時間浸処理するのが好ましい。

#### 【0068】

[発泡粒子]

本発明の発泡粒子は、本発明の発泡性粒子を発泡(予備発泡)させて得られる。

すなわち、発泡粒子は、本発明の発泡性粒子を、公知の方法で所定の嵩密度(例えば、0.015~0.1g/cm<sup>3</sup>)に予備発泡させることにより得ることができる。

予備発泡においては、必要に応じて発泡する際にスチームと同時に空気を導入してもよい。

#### 【0069】

10

20

30

40

50

予備発泡における条件は、用いる樹脂粒子や所望の物性等により適宜選択すればよい。例えば、圧力（ゲージ圧）は、 $0.01 \sim 0.10$  MPa程度であり、より好ましくは $0.01 \sim 0.05$  MPa、さらに好ましくは $0.015 \sim 0.03$  MPaである。

また、時間は、 $30 \sim 240$ 秒程度であり、より好ましくは $60 \sim 180$ 秒、さらに好ましくは $90 \sim 150$ 秒である。

#### 【0070】

本発明の発泡粒子は、 $0.015 \text{ g/cm}^3$ 以上 $0.1 \text{ g/cm}^3$ 以下の嵩密度を有するのが好ましい。

発泡粒子の嵩密度が上記の範囲であれば、より優れた機械強度、成形性及び耐衝撃性を有する発泡成形体を提供することができる。

発泡粒子の嵩密度が $0.015 \text{ g/cm}^3$ 未満では、発泡成形体の耐衝撃性が低下することがある。一方、発泡粒子の嵩密度が $0.1 \text{ g/cm}^3$ を超えると、発泡成形体を包装材料、緩衝材として使用するとき質量的に大きくなり、経済的に不利になることがある。より好ましい発泡粒子の嵩密度は、 $0.018 \text{ g/cm}^3$ 以上 $0.05 \text{ g/cm}^3$ 以下である。

本発明の発泡粒子は、その表層の気泡状態が平均粒子径 $50 \sim 200 \mu\text{m}$ であり、細かすぎず、成形時に表面が溶けたりするといった成形不良が発生しない。

#### 【0071】

##### [発泡成形体]

本発明の発泡成形体は、本発明の発泡粒子を公知の方法で処理することにより得ることができ、発泡粒子を成形機に内蔵された成形型内で融着一体化させて得るのが好ましい。具体的には、本発明の発泡粒子が発泡成形機の金型内に充填され、再度加熱されることにより、発泡しながら、発泡粒子同士が熱融着することにより発泡成形体を得られる。

#### 【0072】

発泡成形における条件は、用いる樹脂粒子や所望の物性等により適宜選択すればよい。例えば、圧力（ゲージ圧）は、 $0.05 \sim 0.12$  MPa程度であり、より好ましくは $0.07 \sim 0.09$  MPa、さらに好ましくは $0.075 \sim 0.08$  MPaである。

また、加熱時間は、 $20 \sim 60$ 秒程度であり、より好ましくは $25 \sim 50$ 秒、さらに好ましくは $30 \sim 40$ 秒である。

#### 【実施例】

#### 【0073】

以下、実施例によって本発明の具体例を示すが、以下の実施例は本発明の例示にすぎず、本発明は以下の実施例のみに限定されない。なお、以下において、特記しない限り、「部」及び「%」は質量基準である。

実施例及び比較例においては、得られた改質樹脂粒子、発泡性粒子、発泡粒子及び発泡成形体を次のようにして測定・評価した。

なお、測定・評価に用いた装置は、一例であって、同等の機能を有するものであれば特に限定されない。

#### 【0074】

##### <改質樹脂粒子の平均粒子径>

累積質量分布曲線における累積質量50%の粒子径（メディアン径：D50）を改質樹脂粒子の平均粒子径とする。

具体的には、ロータップ型篩振とう機（株式会社飯田製作所製）を用いて、篩目開き $4.00 \text{ mm}$ 、 $3.35 \text{ mm}$ 、 $2.80 \text{ mm}$ 、 $2.36 \text{ mm}$ 、 $2.00 \text{ mm}$ 、 $1.70 \text{ mm}$ 、 $1.40 \text{ mm}$ 、 $1.18 \text{ mm}$ 、 $1.00 \text{ mm}$ 、 $0.85 \text{ mm}$ 、 $0.71 \text{ mm}$ 、 $0.60 \text{ mm}$ 、 $0.50 \text{ mm}$ 、 $0.425 \text{ mm}$ 、 $0.355 \text{ mm}$ 、 $0.300 \text{ mm}$ 、 $0.250 \text{ mm}$ 、 $0.212 \text{ mm}$ 及び $0.180 \text{ mm}$ のJIS標準篩（JIS Z 8801-1:2000）で試料約 $50 \text{ g}$ を10分間分級し、篩網上の試料質量を測定する。得られた結果から累積質量分布曲線を作成し、累積質量が50%となる粒子径を平均粒子径とする。

#### 【0075】

< 改質樹脂粒子中のポリアクリル酸エステル ( P A E ) 微粒子の平均粒子径 >

粒子をエポキシ樹脂中に包埋させ、樹脂粒子を含むエポキシ樹脂をウルトラミクロトーム ( ライカマイクロシステムズ製、 L E I C A U L T R A C U T U C T ) を用いて加工して超薄切片を作成し、その断面を四酸化ルテニウムで染色する。

次いで、染色面を超薄切片とし、透過型電子顕微鏡 ( 日立ハイテクノロジーズ製、型式 : H - 7 6 0 0 ) にて 5 0 0 0 倍で写真撮影を行う。撮影した写真を A 4 用紙に 1 画像となるように拡大印刷し、画像中の 1 5 0 m m × 1 5 0 m m の範囲における任意に選択した 3 0 個のゴム ( ポリアクリル酸エステル系樹脂微粒子 ) の長径と短径を測定し、平均して微粒子 1 つ当りの平均粒子径とする。得られた総平均粒子径を算出し、ポリアクリル酸エステル系樹脂微粒子の平均粒子径とする。

10

#### 【 0 0 7 6 】

< 熟成促進剤の融点 >

J I S K 7 1 2 1 : 1 9 8 7 「プラスチックの転移温度測定方法」に記載されている方法に準拠して熟成促進剤の融点を測定する。但し、サンプリング方法及び温度条件に関しては以下のように行う。

示差走査熱量計装置 ( エスアイアイナテクノロジー株式会社製、型式 : D S C 6 2 2 0 型 ) を用い、アルミニウム製の測定容器の底にすきまのないよう試料を約 6 m g 充てんして、窒素ガス流量 2 0 m l / m i n のもと、3 0 から - 4 0 まで降温した後 1 0 分間保持し、- 4 0 から 2 2 0 まで昇温 ( 第 1 加熱 )、1 0 分間保持後 2 2 0 から - 4 0 まで降温 ( 冷却 )、1 0 分間保持後 - 4 0 から 2 2 0 まで昇温 ( 第 2 加熱 ) した時の D S C 曲線を得る。なお、全ての昇温・降温は速度 1 0 / m i n で行い、基準物質としてアルミナを用いる。本発明において、融点とは、第 2 加熱過程にみられる融解ピークにおけるトップの温度の読み取り値である。

20

#### 【 0 0 7 7 】

< 発泡性粒子の熱安定性 >

発泡性粒子の熱安定性を次のように評価する。

熟成日数 7 日目の発泡性粒子 5 0 g を、厚さ 0 . 3 m m のポリエチレン製の袋に入れて、4 0 ± 2 に設定した循環式温風恒温槽に 2 0 時間保管 ( 加熱 ) する。

加熱後、発泡性粒子を高密度 0 . 0 2 5 g / c m <sup>3</sup> に予備発泡し、下記の方法で発泡粒子の平均気泡径を測定する。

30

一方、加熱前の発泡性粒子についても同様に測定し、加熱前後での平均気泡径を比較し、次の基準で発泡性粒子の熱安定性 ( 熱荒れ状態 ) を評価する。

( 熱荒れなし ) : 平均気泡径の差が 2 0 μ m 以内

( ほぼ熱荒れなし ) : 平均気泡径の差が 5 0 μ m 以内

x ( 熱荒れあり ) : 平均気泡径の差が 5 0 μ m を超える

#### 【 0 0 7 8 】

< 発泡粒子の平均気泡径 >

発泡粒子の平均気泡径は以下のように測定する。

具体的には、発泡粒子の中心近傍を通る平面を剃刀刃で切断し、切断面を走査型電子顕微鏡 ( 日本電子株式会社製、型式 : J S M - 6 3 6 0 L V ) を用いて 1 0 0 倍に拡大して撮影する。なお、画像を撮影する際には、発泡粒子の表層部が含まれた画像、および発泡粒子の中心部が含まれた画像、任意に選択した箇所を 5 箇所以上撮影する。

40

発泡粒子の表層部とは、最表層膜から半径の 5 0 % の範囲のことをいい、発泡粒子の中心部とは、発泡粒子の中心から半径の 5 0 % の範囲のことをいう。

次に、撮影した画像を A 4 用紙上に 1 画像ずつ印刷し、発泡粒子切断面の画像上に任意で長さ 6 0 m m の直線を 1 本描き、この直線上に存在する気泡数から気泡の平均弦長 ( t ) を次式により算出する。

$$\text{平均弦長 } t (\mu\text{m}) = ( 6 0 \times 1 0 0 0 ) / ( \text{気泡数} \times \text{写真の倍率} )$$

#### 【 0 0 7 9 】

ただし、任意の直線はできる限り直線と気泡が接点でのみ接しないように描いた ( 接し

50

てしまう場合は気泡数に含める)。さらに直線の両端部が気泡を貫通することなく、気泡内に位置した状態となる場合には、直線の両端部が位置している気泡も気泡数に含める。

そして、算出された平均弦長  $t$  に基づいて次式により平均気泡径 ( $D$ ) を算出する。

$$\text{平均気泡径 } D (\mu\text{m}) = t / 0.616$$

各試料ごとに計 5 画像分の平均値を平均気泡径とする。

#### 【0080】

< 発泡性粒子の熟成日数 >

発泡性粒子の熟成日数を次のように評価する。

熟成中の発泡性粒子を発泡させて得られた発泡粒子は表層部から気泡が微細化し、熟成が進むと共に気泡の微細化が中心部に達し、発泡粒子全体が微細な均一気泡になる。13

の恒温室内に保管した発泡性粒子を、嵩密度  $0.025 \text{ g/cm}^3$  に予備発泡し、下記の方法で表層部と中心部の平均気泡径を測定し、それらの比 (表層部平均気泡径 / 中心部平均気泡径) が  $0.50$  以上となったときに熟成完了とし、その際に要した期間を熟成日数とする。

この方法で、熟成完了時間を日単位で測定し、次の判断基準で熟成完了までの日数を評価する。

(良好) : 熟成完了日数が 5 日以内

(やや良好) : 熟成完了日数が 6 日又は 7 日

x (不良) : 熟成完了日数が 8 日以上

#### 【0081】

< 発泡粒子の表層部平均気泡径及び内部平均気泡径 >

平均気泡径と同様に、表層部平均気泡径及び内部平均気泡径を以下のように測定する。

具体的には、発泡粒子の中心近傍を通る平面を剃刀刃で切断し、切断面を走査型電子顕微鏡 (日本電子株式会社製、型式: JSM-6360LV) を用いて 100 倍に拡大して撮影する。

撮影する際には、表層部平均気泡径測定用として発泡粒子の表層部が含まれた画像を、内部平均気泡径測定用として発泡粒子の中心部が含まれた画像を撮影する。

発泡粒子の表層部とは、最表層膜から半径の 50% の範囲のことをいい、発泡粒子の中心部とは、発泡粒子の中心から半径の 50% の範囲のことをいう。

次に、撮影した画像を A4 用紙上に 1 画像ずつ印刷し、発泡粒子切断面の画像上に任意で長さ 60 mm の直線を 5 本描く。発泡粒子の平均気泡径の測定方法に準拠して表層部平均気泡径及び内部平均気泡径を算出する。表層部平均気泡径及び内部平均気泡径は各画像ごとに計 5 回測定した時の平均値を平均気泡径とする。

#### 【0082】

< 発泡粒子の嵩密度 >

発泡粒子の嵩密度を次のように測定する。

約 5 g の発泡粒子の質量 ( $a$ ) を小数以下 2 位で秤量し、最小メモリ単位が  $5 \text{ cm}^3$  である  $500 \text{ cm}^3$  メスシリンダーに秤量した発泡粒子を入れる。次に、メスシリンダーの口に、その口径よりやや小さい円形の樹脂板であって、その中心に巾約 1.5 cm、長さ約 30 cm の棒状の樹脂板が直立して固定された押圧具を当てて、発泡粒子の体積 ( $b$ ) を読み取る。

得られた発泡粒子の質量 ( $a$ ) 及び発泡粒子の体積 ( $b$ ) から、次式により

$$\text{発泡粒子の嵩密度 } (\text{g/cm}^3) = (a) / (b)$$

を求める。

#### 【0083】

< 発泡粒子の分子量 >

分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) 法を用いて測定した、ポリスチレン (PS) 換算平均分子量を意味する (内部標準法)。

発泡粒子の中心を通るように 2 分割し、この 2 分割した発泡粒子  $30 \text{ mg} \pm 3 \text{ mg}$  を 0.1 質量% BHT (ブチルヒドロキシトルエン) 入りクロロホルム 4 mL に溶解させ、非

10

20

30

40

50

水系 0.45 μm クロマトディスクで濾過し、得られた濾液を次の条件でクロマトグラフを用いて測定する。予め測定し、作成しておいた標準ポリスチレンの検量線から試料の平均分子量を求める。

【0084】

測定装置：東ソー HPLC (ポンプ DP-8020、オートサンプラー AS-8020、検出器 UV-8020、RI-8020)

カラム：GPC K-806L (8.0×300mm、Shodex社製) 2本

ガードカラム：GPC K-LG (8.0×50mm、Shodex社製) 1本

試験数：2

測定条件：カラム温度(40)、移動相(クロロホルム)、移動相流量(1.2 mL/min)、ポンプ温度(室温)、検出器温度(室温)、測定時間(25分)、検出波長(UV254nm)、注入量(50 μL) 10

検量線用標準ポリスチレン：昭和電工社製、商品名「Shodex」、質量平均分子量(Mw)：5,620,000、3,120,000、1,250,000、442,000、131,000、54,000、20,000、7,590、3,450、1,320

得られた質量平均分子量MWとZ平均分子量MZからそれらの比MZ/MWを求める。

【0085】

<発泡成形体の密度>

発泡成形体の密度を次のように測定する。 20

得られた倍数50倍の発泡成形体から10cm×10cm×5cmの試験片を切り出す。その質量(c)を小数以下2位で秤量し、得られた発泡成形体の質量(c)及び発泡成形体の体積(d)から、次式により

$$\text{発泡成形体の密度 (g/cm}^3\text{)} = (c) / (d)$$

を求める。

【0086】

<発泡成形体の分子量>

分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)法を用いて測定した、ポリスチレン(PS)換算平均分子量を意味する(内部標準法)。

発泡成形体から30mg±3mgの試料を採取し、この試料を0.1質量%BHT(ブチルヒドロキシトルエン)入りクロロホルム4mLに溶解させ、非水系0.45 μm クロマトディスクで濾過し、得られた濾液を次の条件でクロマトグラフを用いて測定する。予め測定し、作成しておいた標準ポリスチレンの検量線から試料の平均分子量を求める。 30

【0087】

測定装置：東ソー HPLC (ポンプ DP-8020、オートサンプラー AS-8020、検出器 UV-8020、RI-8020)

カラム：GPC K-806L (8.0×300mm、Shodex社製) 2本

ガードカラム：GPC K-LG (8.0×50mm、Shodex社製) 1本

試験数：2

測定条件：カラム温度(40)、移動相(クロロホルム)、移動相流量(1.2 mL/min)、ポンプ温度(室温)、検出器温度(室温)、測定時間(25分)、検出波長(UV254nm)、注入量：50 μL 40

検量線用標準ポリスチレン：昭和電工社製、商品名「Shodex」、質量平均分子量(Mw)：5,620,000、3,120,000、1,250,000、442,000、131,000、54,000、20,000、7,590、3,450、1,320

得られた質量平均分子量MWとZ平均分子量MZからそれらの比MZ/MWを求める。

【0088】

<発泡成形体の落球衝撃値>

JIS K7211:1976「硬質プラスチックの落錘衝撃試験方法通則」に記載の 50

方法に準拠して落球衝撃強度を測定する。

得られた倍数50倍の発泡成形体を温度50で1日間乾燥した後、この発泡成形体から40mm×215mm×20mm(厚さ)の試験片(6面とも表皮なし)を切り出す。

次いで、支点間の間隔が150mmになるように試験片の両端をクランプで固定し、重さ321gの剛球を所定の高さから試験片の中央部に落下させて、試験片の破壊の有無を観察する。

試験片5個が全数破壊する最低の高さから全数破壊しない最高の高さまで5cm間隔で剛球の落下高さ(試験高さ)を変えて試験して、落球衝撃値(cm)、すなわち50%破壊高さを次の計算式により算出する。

【0089】

$$H_{50} = H_i + d \left[ (i \cdot n_i) / N \pm 0.5 \right]$$

式中の記号は次のことを意味する。

$H_{50}$  : 50%破壊高さ(cm)

$H_i$  : 高さ水準(i)が0のときの試験高さ(cm)であり、試験片が破壊することが予測される高さ

$d$  : 試験高さを上下させるときの高さ間隔(cm)

$i$  :  $H_i$ のときを0とし、1つずつ増減する高さ水準( $i = \dots - 3, -2, -1, 0, 1, 2, 3 \dots$ )

$n_i$  : 各水準において破壊した(又は破壊しなかった)試験片の数で、いずれが多いほうのデータを使用(同数の場合はどちらを使用してもよい)

$N$  : 破壊した(又は破壊しなかった)試験片の総数( $N = \sum n_i$ )で、いずれが多いほうのデータを使用(同数の場合はどちらを使用してもよい)

$\pm 0.5$  : 破壊したデータを使用するときは負の数、破壊しなかったデータを使用するときは正の数を採用

【0090】

得られた落球衝撃値を次の基準で評価する。落球衝撃値が大きいほど発泡成形体の耐衝撃性が大きいことを示す。

(優) : 落球衝撃値が13cm以上

(良) : 落球衝撃値が11cm以上13cm未満の範囲

(可) : 落球衝撃値が9cm以上11cm未満の範囲

×(不可) : 落球衝撃値が9cm未満

【0091】

<発泡成形体の曲げ破断点変位量>

JIS K 7221-2:1999「硬質発泡プラスチック-曲げ試験-第2部:曲げ特性の測定」に記載の方法に準拠して曲げ強さを測定する。

得られた倍数50倍の発泡成形体を温度50で1日間乾燥した後、この発泡成形体から75mm×300mm×25mm(厚さ)(片面スキン有り、スキン面より加圧)の試験片を切り出す。

次いで、万能試験機(オリエンテック社製、テンシロン(登録商標)UCT 10T)に先端治具として加圧くさび10R及び支持台10Rを装着し、支点間距離200mmで試験片をセットし、試験(圧縮)速度10mm/分の条件で曲げ試験を行う。この試験において、破断検出感度を0.5%に設定し、直前荷重サンプリング点と比較して、その減少が設定値0.5%(たわみ量:30mm)を超えた時、直前のサンプリング点を曲げ破断点変位量(mm)として測定し、試験数3の平均を求める。

試験前に試験片を $23 \pm 2$ 、RH $50 \pm 5$ %の状態に16時間に置き、試験環境も同じ状態とする。

【0092】

得られた曲げ破断点変位量を次の基準で評価する。曲げ破断点変位量が大きいほど発泡成形体の柔軟性が大きいことを示す。

(優) : 曲げ破断点変位量が28mm以上

10

20

30

40

50

- (良) : 曲げ破断点変位量が 25 mm 以上 28 mm 未満の範囲  
 (可) : 曲げ破断点変位量が 20 mm 以上 25 mm 未満の範囲  
 × (不可) : 曲げ破断点変位量が 20 mm 未満

## 【0093】

< 発泡成形体の割れ量 >

JIS Z0235 : 1976 「包装用緩衝材料 - 評価試験方法」に記載の方法に準拠して割れ量を測定する。

得られた倍数 50 倍の発泡成形体を温度 50 で 1 日間乾燥した後、この発泡成形体から 75 mm × 300 mm × 50 mm (厚さ) の試験片を切り出す。

次いで、緩衝材用落下衝撃試験機 (吉田精機社製、CST-320S) の基盤中央上に試験片が衝撃を受けたときに移動しないように試験片を軽く固定し、図 2 に示すように、試験片 1 の長さ方向のほぼ中央部でかつ幅方向の全面に亘るように重さ 13.5 kg の錘 2 を高さ 60 cm から落下させ、このときに発生する試験片の亀裂 3 を観察し、次の計算式により割れ量 (%) を算出する。

## 【0094】

$$S = H / T \times 100$$

式中の記号は次のことを意味する。

S : 割れ量 (%)

H : 亀裂寸法 (mm)

T : 試験片の厚み (mm)

得られた割れ量を次の基準で評価する。割れ量が小さいほど発泡成形体の耐衝撃性が大きいことを示す。

- (優) : 割れ量が 45 % 未満  
 (良) : 割れ量が 45 % 以上 50 % 未満の範囲  
 (可) : 割れ量が 50 % 以上 55 % 未満の範囲  
 × (不可) : 割れ量が 55 % 以上

## 【0095】

< 発泡成形体の成形性 >

予備発泡後、常温で 24 時間熟成した嵩倍数 50 倍の発泡粒子を、内寸 300 mm × 400 mm × 50 mm (厚さ) の直方体形状のキャビティを有する成形金型を備えた発泡ビーズ自動成型機 (積水工機製作所社製、ACE-3SP) のキャビティ内に充填し、次の条件でスチーム加熱及び冷却した後発泡成形体を金型から取り出し、発泡成形体の外観を評価する。

(成形条件) 金型加熱	: 5 秒
一方加熱	: 10 秒
逆一方加熱	: 5 秒
両面加熱	: 20 秒
水冷	: 10 秒
設定スチーム圧	: 0.06、0.07、0.08 MPa

## 【0096】

(優) : 成形体表面が十分に伸びかつ表面が溶融した発泡粒子が全くない (発泡粒子間の間隙が無く、成形体表面が非常に平滑で成形体外観が非常によい)

(良) : 発泡粒子間の間隙が非常に少なく、成形体表面がほぼ平滑で成形体外観が良好である

(可) : 成形体表面の伸び不足或いは表面が溶融した発泡粒子が存在し、成形体表面に間隙が無数にあり、成形体外観が劣る (耐衝撃性には影響しない)

× (不可) : 耐衝撃性に影響する、或いは耐衝撃性評価が困難なほど成形体表面が伸びていない或いは成形体が収縮している。

## 【0097】

[実施例 1]

## (種(核PS)粒子の製造)

内容積100リットルの攪拌機付き重合容器に、水40000g、懸濁安定剤として第三リン酸カルシウム100g及びアニオン界面活性剤としてドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム2gを供給し攪拌しながらスチレン単量体40000gならびに重合開始剤としてベンゾイルパーオキサイド96g及びt-ブチルパーオキシベンゾエート28gを添加した上で90に昇温して重合させた。そして、この温度で6時間保持し、更に125に昇温してから2時間後に冷却してポリスチレン系樹脂粒子(A)を得た。

前記ポリスチレン系樹脂粒子(A)を篩分けし、種粒子として粒子径0.5~0.71mm(平均粒子径D50=0.66mm)のポリスチレン系樹脂粒子(B)を得た。

## 【0098】

## (改質樹脂粒子の製造)

内容積5リットルの攪拌機付き重合容器に、水2000g、得られたポリスチレン系樹脂粒子(B)500g、懸濁安定剤としてピロリン酸マグネシウム8.0g及びアニオン界面活性剤としてドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.4gを供給して攪拌しながら75に昇温した。

次に、重合開始剤としてジクミルパーオキサイド0.6gとポリブタジエン末端アクリレート(大阪有機化学工業株式会社製、製品名: BAC-45)10gを溶解させたアクリル酸ブチル200gを重合容器に供給してから、種粒子内にアクリル酸ブチルを吸収させ、75で60分保持後、130に昇温して2時間保持した。

その後、75に冷却し、重合開始剤としてベンゾイルパーオキサイド7.0g及びt-ブチルパーオキシベンゾエート0.75gを溶解させたスチレン単量体200gを重合容器に供給してから、種粒子内にスチレン単量体を吸収させ、75で60分保持して重合させて反応液を得た。

続いて、反応液を75から120まで180分で昇温しつつ、かつスチレン単量体1100gを160分で重合容器内に一定量ずつ供給した。次いで、120に昇温した後、140に昇温して2時間経過後に冷却し、改質樹脂粒子(C)を得た。

## 【0099】

## (改質発泡性粒子の製造)

次いで、別の内容積5リットルの攪拌機付き重合容器に、水2000g、改質樹脂粒子(C)2000g、懸濁安定剤としてピロリン酸マグネシウム8.0g及びドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.4gを供給した。次に、改質樹脂粒子が分散した分散液を攪拌しながら70に加熱した後、熟成促進剤として12-ヒドロキシステアリン酸アミド(融点108~111、日本化成株式会社製、商品名: ダイヤミッドKH)4.0gを分散液中に供給して攪拌しながら125に昇温した。次に、発泡剤としてn-ペンタン/i-ペンタン=75/25~85/15のペンタン(ガス種a: コスモ石油社製、製品名ペンタン)140gを重合容器に圧入して3時間保持した後、27以下まで冷却し、重合容器内から取り出した。続いて、乾燥させ、13の恒温室内に7日間保管して改質発泡性粒子を得た。

## 【0100】

## (発泡粒子の製造)

次いで、改質発泡性粒子100質量部に対して、ポリエチレングリコール0.05質量部、ステアリン酸亜鉛0.05質量部、ステアリン酸モノグリセライド0.08質量部及びヒドロキシステアリン酸トリグリセライド0.08質量部を、発泡性ポリスチレン系樹脂粒子の表面全面に均一に被覆した。処理後、スチームで予熱した常圧予備発泡機に改質発泡性粒子を投入し、攪拌しながら約0.02MPaの設定でスチームを導入して、約2~3分間で50倍の嵩倍数まで予備発泡させた。

## 【0101】

## (発泡成形体の製造)

予備発泡後、常温で24時間熟成した嵩倍数50倍の発泡粒子を、内寸300mm×400mm×50mm(厚さ)の直方体形状のキャビティを有する成形金型を備えた発泡ピ

10

20

30

40

50

ーズ自動成型機（株式会社積水工機製作所社製、型式：ACE-3SP）のキャビティ内に充填し、次の条件でスチーム加熱及び冷却した後に発泡成形体を金型から取り出し、発泡成形体を得た。

（成形条件）金型加熱	：	5 秒
一方加熱	：	10 秒
逆一方加熱	：	5 秒
両面加熱	：	20 秒
水冷	：	10 秒
設定スチーム圧	：	0.06、0.07、0.08 MPa

得られた改質樹脂粒子、発泡粒子及び発泡成形体を上記の方法により測定・評価した。それらの結果を表1及び2に示す。

10

#### 【0102】

##### [実施例2～5]

改質発泡性粒子の製造において、熟成促進剤の添加（供給）時に、表1に記載の添加量の熟成促進剤及び気泡調整剤としてのエチレンビスステアリン酸アミド（花王株式会社製、商品名：カオワックス EB-FF）を添加したこと以外は実施例1と同様にして、改質樹脂粒子、改質発泡性粒子、発泡粒子及び発泡成形体を得、測定・評価した。それらの結果を表1及び2に示す。

#### 【0103】

##### [実施例6]

（難燃性改質発泡性粒子の製造）

内容積5リットルの攪拌機付き重合容器に、水2000g、実施例1で得られた改質樹脂粒子（C）2000g、懸濁安定剤としてピロリン酸マグネシウム8.0g及びドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.4gを供給した。次に、改質樹脂粒子が分散した分散液を攪拌しながら70℃に加熱した後、熟成促進剤として12-ヒドロキシステアリン酸アミド（日本化成株式会社製、商品名：ダイヤモンドKH）4.0gを分散液中に供給して攪拌しながら125℃に昇温して2時間保持した。次に、90℃に冷却した後、難燃剤としてテトラプロモビスフェノールAビス（2,3-ジプロモ2-メチルプロピル）エーテル（第一工業製薬株式会社製、商品名：ピロガードSR-130）16.0g及び難燃助剤としてジクミルパーオキサイド（10時間半減期温度116.4℃）6.0gを分散液中に供給して攪拌しながら、発泡剤としてn-ペンタン/i-ペンタン=75/25～85/15のペンタン（ガス種a=コスモ石油社製、製品名ペンタン）140gを重合容器に圧入して4時間30分保持した後、27℃以下まで冷却し、重合容器内から取り出した。続いて、乾燥させ、13℃の恒温室内に7日間保管して難燃性改質発泡性粒子を得た。

20

30

次いで、実施例1と同様にして、発泡粒子及び発泡成形体を得、測定・評価した。それらの結果を表1及び2に示す。

#### 【0104】

##### [実施例7]

（難燃性改質発泡性粒子の製造）

内容積5リットルの攪拌機付き重合容器に、水2000g、実施例1で得られた改質樹脂粒子（C）2000g、懸濁安定剤としてピロリン酸マグネシウム8.0g及びドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.4gを供給した。次に、改質樹脂粒子が分散した分散液を攪拌しながら70℃に加熱した後、熟成促進剤として12-ヒドロキシステアリン酸アミド（日本化成株式会社製、商品名：ダイヤモンドKH）4.0g及び気泡調整剤としてのエチレンビスステアリン酸アミド2.0gを分散液中に供給して攪拌しながら125℃に昇温して1時間30分保持した。次に、90℃に冷却した後、難燃剤としてテトラプロモシクロオクタン（第一工業製薬株式会社製、商品名：ピロガードFR-200S）16.0g及び難燃助剤としてジクミルパーオキサイド6.0gを分散液中に供給して攪拌しながら、発泡剤としてn-ペンタン/i-ペンタン=75/25～85/15のペン

40

50

タン（ガス種 a = コスモ石油社製、製品名ペンタン）140 g を重合容器に圧入して4時間30分保持した後、27 以下まで冷却し、重合容器内から取り出した。続いて、乾燥させ、13 の恒温室内に7日間保管して難燃性改質発泡性粒子を得た。

次いで、実施例1と同様にして、発泡粒子及び発泡成形体を得、測定・評価した。それらの結果を表1及び2に示す。

【0105】

[比較例1]

（改質発泡性粒子の製造）

内容積5リットルの攪拌機付き重合容器に、水2000 g、実施例1で得られた改質樹脂粒子（C）2000 g、懸濁安定剤としてピロリン酸マグネシウム8.0 g及びドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.4 gを供給して攪拌しながら100 に昇温した。次に、発泡剤としてn-ペンタン/i-ペンタン=75/25~85/15のペンタン（ガス種 a = コスモ石油社製、製品名ペンタン）180 g を重合容器に圧入して3時間保持した後、30 以下まで冷却し、重合容器内から取り出した。続いて、乾燥させ、13 の恒温室内に10日間保管して改質発泡性粒子を得た。

次いで、実施例1と同様にして、発泡粒子及び発泡成形体を得、測定・評価した。それらの結果を表1及び2に示す。

【0106】

[比較例2]

（難燃性改質発泡性粒子の製造）

内容積5リットルの攪拌機付き重合容器に、水2000 g、実施例1で得られた改質樹脂粒子（C）2000 g、懸濁安定剤としてピロリン酸マグネシウム8.0 g及びドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.4 gを供給した。次に、改質樹脂粒子が分散した分散液を攪拌しながら70 に加熱した後、熟成促進剤としてN-ヒドロキシエチル-12-ヒドロキシステアリン酸アミド（融点105 、伊藤製油株式会社製、商品名：I T O H W A X J - 4 2 0 ）4.0 g を分散液中に供給して攪拌しながら100 に昇温した。次に、発泡剤としてn-ペンタン/i-ペンタン=75/25~85/15のペンタン（ガス種 a = コスモ石油社製、製品名ペンタン）180 g を重合容器に圧入して3時間保持した後、27 以下まで冷却し、重合容器内から取り出した。続いて、乾燥させ、13 の恒温室内に10日間保管して難燃性改質発泡性粒子を得た。

次いで、実施例1と同様にして、発泡粒子及び発泡成形体を得、測定・評価した。それらの結果を表1及び2に示す。

【0107】

10

20

30

【表 1】

		改質樹脂粒子				発泡性粒子					
		原料		物性		原料、条件					
種PS (核PS)	AE	核PS/AE/ SM (質量比)	AB (質量部)	平均 粒子径 (mm)	PAE 微粒子 平均 粒子径 (mm)	含浸温度 時間	発泡剤 (質量部) *	熟成 促進剤 (質量部) *	気泡 調整剤 (質量部) *	難燃剤 (質量部) *	難燃助剤 (質量部) *
実施例 1						125°C3hr		HSA/0.2	—	—	—
実施例 2								HSA/0.2	EBSA/0.1	—	—
実施例 3								HSA/0.15	EBSA/0.1	—	—
実施例 4								HSA/0.1	EBSA/0.1	—	—
実施例 5								HSA/0.1	EBSA/0.05	—	—
実施例 6	Ab	25/10/65	0.5	1.08	480		7	HSA/0.2	—	FR1/0.8	FRA/0.3
実施例 7						125°C1.5hr +90°C4.5hr					
比較例 1	Ab	25/10/65	0.5	1.08	480	100°C3hr	9	—	—	—	—
比較例 2						100°C3hr	9	NHSA/0.2	—	—	—

核PS：ポリスチレン系樹脂粒子

AE：アクリル酸エステル

SM：スチレンモノマー（ポリスチレンに相当）

Ab：アクリル酸ブチル

AB：ポリブタジエン末端アクリレート

PAE：ポリアクリル酸エステル

HSA：1,2-ヒドロキシステアリン酸アミド

NHSA：N-ヒドロキシエチル-1,2-ヒドロキシステアリン酸アミド

EBSA：エチレンビスステアリン酸アミド

FR1：テトラブプロモビスフェノールAビス

FR2：テトラブプロモシクロオクタン  
(2, 3-ジブプロモ 2-メチルブプロピル) エーテル

FRA：ジクミルパーオキシライド

\*：改質樹脂粒子の樹脂成分 100 質量部に対する量

【表 2】

	発泡性粒子 評価		発泡粒子 評価				発泡成形体 評価							
	熟成日数	熱安定性 評価	嵩密度 (g/cm <sup>3</sup> )	Mw ×10 <sup>4</sup>	Mz/Mw	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	Mw ×10 <sup>4</sup>	Mz/Mw	落球衝撃値 (cm)	曲げ破断点 変位量 (mm)	割れ量 (%)		成形性	
											0.06 MPa	0.07 MPa	0.06 MPa	0.08 MPa
実施例 1	5日(◎)	◎	0.02	29.3	2.82	0.02	29.3	2.82	17.5(◎)	30.9(◎)	40.9(◎)	○	◎	◎
実施例 2	3日(◎)	◎	0.02	29.4	2.81	0.02	29.4	2.81	18.5(◎)	28.3(◎)	41.9(◎)	○	◎	◎
実施例 3	5日(◎)	◎	0.02	28.1	2.80	0.02	28.1	2.80	16.5(◎)	29.3(◎)	42.5(◎)	○	◎	◎
実施例 4	6日(○)	○	0.02	28.3	2.78	0.02	28.3	2.78	18.5(◎)	31.3(◎)	40.8(◎)	○	◎	◎
実施例 5	7日(○)	○	0.02	28.3	2.78	0.02	28.3	2.78	17.5(◎)	30.3(◎)	43.8(◎)	○	◎	◎
実施例 6	5日(◎)	◎	0.02	29.8	2.80	0.02	29.8	2.80	18.5(◎)	33.0(◎)	41.5(◎)	○	◎	◎
実施例 7	3日(◎)	◎	0.02	29.8	2.80	0.02	29.8	2.80	19.5(◎)	33.0(◎)	41.4(◎)	○	◎	◎
比較例 1	10日(×)	×	0.02	28.4	2.79	0.02	28.4	2.79	16.5(◎)	27.6(○)	43.9(◎)	○	◎	◎
比較例 2	9日(×)	×	0.02	28.2	2.79	0.02	28.2	2.79	15.5(◎)	27.5(○)	41.3(◎)	○	◎	◎

Mw : 質量平均分子量  
Wz : z 平均分子量

【0109】

表 1 および 2 から、実施例 1 ~ 7 の発泡性粒子は、比較例 1 および 2 の発泡性粒子に比

10

20

30

40

50

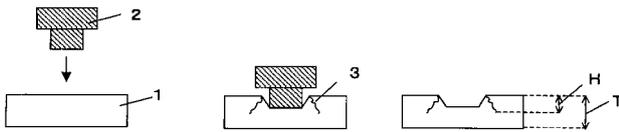
べて、熟成日数が大幅に短縮され、高温保管において熱荒れし難いことがわかる。

【符号の説明】

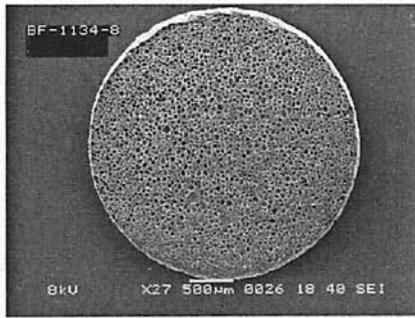
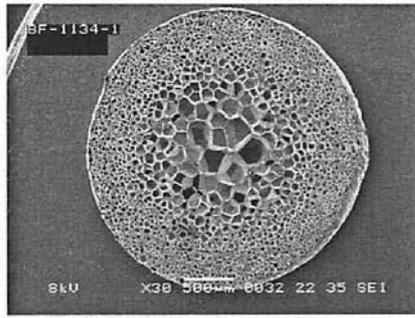
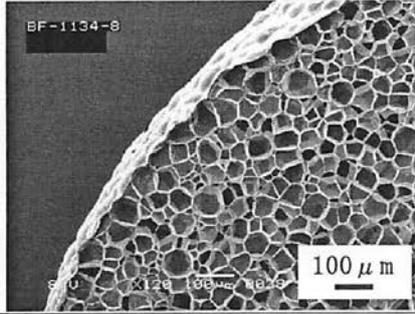
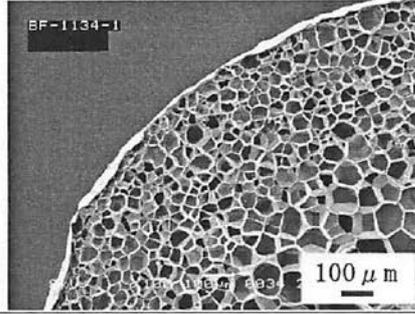
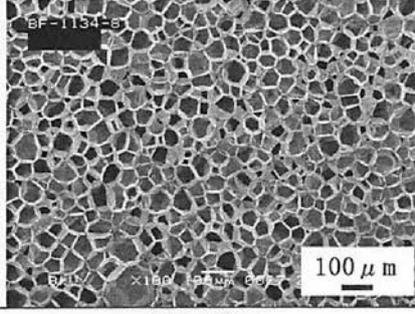
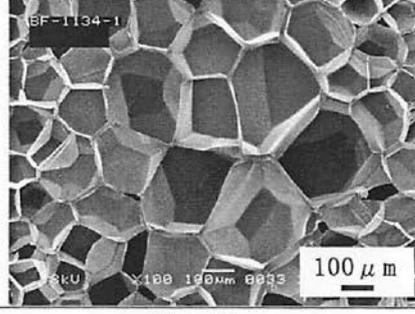
【 0 1 1 0 】

- 1 試験片
- 2 錘
- 3 亀裂
- H 亀裂寸法
- T 試験片の厚み

【 図 2 】



【図1】

	実施例6	比較例1
含浸方法	(本発明) 125°C2hr + 90°C4.5hr	(従来) 100°C3hr
熟成日数	5日目	7日目
発泡倍数	50倍	50倍
全体		
表層部		
内部		
表層気泡	20~50 µm	20~50 µm
内部気泡	20~50 µm	100~300 µm
熟成日数	5日 (◎)	10日 (×)
熱安定性評価	◎	×

---

フロントページの続き

(72)発明者 森島 直也

滋賀県甲賀市水口町泉 1 2 5 9 番地 積水化成品工業株式会社内

(72)発明者 筒井 恭孝

滋賀県甲賀市水口町泉 1 2 5 9 番地 積水化成品工業株式会社内

Fターム(参考) 4F074 AA33D AA33K AD02 AD05 AD08 AD13 AG10 AG20 BA39 BC15  
CA34 CA38 CA42 CA46 CA52 DA02 DA08 DA32 DA33