(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3599450号
(P3599450)
(45)発行日　平成16年12月8日(2004.12.8)　(24)登録日　平成16年9月24日(2004.9.24)

(51)Int.Cl.[7]	F I	
C08J 9/16	C08J 9/16	CET
C08F 2/18	C08F 2/18	
// C08F 12/00	C08F 12/00	
C08L 25:00	C08L 25:00	

請求項の数 7　(全 16 頁)

(21)出願番号　特願平7-273962
(22)出願日　平成7年10月23日(1995.10.23)
(65)公開番号　特開平9-111035
(43)公開日　平成9年4月28日(1997.4.28)
審査請求日　平成14年4月16日(2002.4.16)

(73)特許権者　000131810
株式会社ジェイエスピー
東京都千代田区丸の内三丁目４番２号
(74)代理人　100077573
弁理士　細井　勇
(74)代理人　100103997
弁理士　長谷川　暁司
(72)発明者　篠▲崎▼　広輝
三重県四日市市川尻町１０００番地　三菱化学ビーエーエスエフ株式会社内
(72)発明者　田中　正行
三重県四日市市川尻町１０００番地　三菱化学ビーエーエスエフ株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】スチレン系発泡性樹脂粒子及びその製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

スチレン系発泡性樹脂粒子の中心付近を通る断面での表面から半径方向０．１ｍｍ以内のボイド数が１００個／ｍｍ^2　以下であり、かつ、２倍の体積に発泡させた時の表面スキン層が１０～１００μｍであることを特徴とするスチレン系発泡性樹脂粒子。

【請求項２】

スチレン系発泡性樹脂粒子の中心付近を通る断面での表面から半径方向０．３ｍｍ以内を除く半径方向内部のボイド数が２５０個／ｍｍ^2　以上であることを特徴とする、請求項１記載のスチレン系発泡性樹脂粒子。

【請求項３】

スチレン系発泡性樹脂粒子の粒径が０．３～３ｍｍであることを特徴とする、請求項１記載のスチレン系発泡性樹脂粒子。

【請求項４】

スチレン系単量体を重合開始剤及び懸濁剤の存在下で水性媒体中で懸濁させ、発泡剤を含有させて発泡性樹脂粒子を製造する方法において、前記単量体の重合転化率が３０％以上の時点で、水性媒体に対する濃度が、０．０２～５．０ｍｏｌ／ｌになるような量の電解質を添加して重合する工程、及び、スチレン系発泡性樹脂粒子を水性媒体から分離した後、温度Ｔが、次式の範囲

Ｔｇ－２０℃≦Ｔ≦Ｔｇ＋１０℃

（尚、Ｔｇは重合体のガラス転移温度である。）

で発泡剤を３～２０重量％逸散させる工程からな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。
【請求項５】
電解質が塩化ナトリウム、塩化マグネシウム、塩化カリウム、塩化カルシウム、硫酸ナトリウム、硫酸マグネシウム、硫酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、酢酸ナトリウム、安息香酸ナトリウム、琥珀酸二ナトリウムからなる群から選ばれる少なくとも１種である、請求項４記載のスチレン系発泡性樹脂粒子の製造方法。
【請求項６】
発泡剤を逸散させる工程における温度が、２５℃～５５℃であることを特徴とする、請求項４記載のスチレン系発泡性樹脂粒子の製造方法。
【請求項７】
単量体の重合転化率が０～３０％の間に、過硫酸のアルカリ金属塩若しくはアンモニウム塩を水性媒体に対し０．５～３０ｐｐｍになるような量添加することを特徴とする、請求項４記載のスチレン系発泡性樹脂粒子の製造方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、予備発泡させたスチレン系予備発泡粒子のセル変化が少ない、即ち保管条件によって影響の受けにくいスチレン系発泡性樹脂粒子、及び、それを得るための製造方法に関するものであり、より詳細には、表面外観が著しく優れ、かつ、機械的強度の優れた発泡成形体を製造することができるスチレン系発泡性樹脂粒子、及び、それを得るための製造方法に関するものである。本発明で得られた粒子は、魚箱、通い箱、断熱材、ドレンパン等の構造部材、及び、包装緩衝材等に用いられる発泡成形体の製造に有用である。
【０００２】
【従来の技術と発明が解決しようとする課題】
スチレン系予備発泡樹脂粒子は比較的安価で、特殊な方法を用いずに低圧の蒸気等で発泡成形ができ、高い緩衝・断熱の効果が得られる社会的に有用な材料である。
しかしながら、そのスチレン系予備発泡樹脂粒子は、保管条件によりセルが変化し、セル荒れ（セルが極端に大きくなる現象）や、セルムラを生じたりして、それを用いて製造した発泡成形体の外観や強度を著しく損なうことがある。それらを改良させるために、特殊な核剤を用いたり、低温で長期間保管（熟成）させて安定化させる技術が提案されているが、これら方法によると製造条件等の様々な条件に制約が生じるため、根本的な解決策ではないのが現状である。
【０００３】
また用途によっては、成形品表面の表面外観が悪く、粒子と粒子との隙間（いわゆる間隙）があるため、水漏れ等の問題を生じたり、融着が悪いために強度低下を招くといった問題もあり、これを解決する方法として、スチレン系発泡性樹脂粒子に特定の被覆成分を被覆させた後、比較的高温で強制的に表面近傍の発泡剤を逸散させる方法が提案されているものの（特開昭６３－６９８４４号公報、特開平１－２８９８４１号公報、特開平１－２８９８４３号公報及び特開平２－７７４３８号公報参照）、特殊な被覆剤を被覆させる必要があったり、一旦発泡性樹脂粒子に含浸した発泡剤を多量に除去させる工程が必要であり、工業的に不利であった。
【０００４】
【課題を解決するための手段】
本発明者らは、かかる課題を解決する為に鋭意研究を重ねた結果、上記した一般の発泡性樹脂粒子には、ボイド（小孔）が粒子全体に渡って平均的に２００～５００個／ｍｍ^{2}程度存在するものであるが、例えばスチレン系発泡性樹脂粒子の重合中若しくは重合完了後の冷却時に電解質を添加すること等によって、そのボイドをスチレン系発泡性樹脂粒子の表面近傍のボイド数を少なくして存在させ、２倍の体積に発泡させた時の表面スキン層を１０～１００μｍになるようにすれば、著しく表面外観が向上すること、また更には表

面近傍のボイド数を少なくするだけでなく粒子内部のボイドを従来よりも多目に存在するように制御すれば、セルをより安定化させることができ、それを用いると特殊な被覆剤を被覆させなくとも、また少量の発泡剤の逸散量、即ち、より低い温度や短い時間の熱処理でも、外観が優れ、表面が美麗で、かつ充分な機械的強度を有する発泡成形体が得られることを見いだし、本発明を完成するに至った。

【０００５】

即ち、本発明は、スチレン系発泡性樹脂粒子の中心付近を通る断面での表面から半径方向０．１ｍｍ以内のボイド数が１００個／ｍｍ^2　以下であり、かつ、２倍の体積に発泡させた時の表面スキン層が１０～１００μｍであることを特徴とするスチレン系発泡性樹脂粒子である。

更には、スチレン系発泡性樹脂粒子の中心付近を通る断面での表面から半径方向０．３ｍｍ以内を除く半径方向内部のボイド数が２５０個／ｍｍ^2　以上であるのが好ましい。

【０００６】

更にまた、スチレン系発泡性樹脂粒子の粒径が０．３～３ｍｍであるのが好ましい。

また、本発明は、このようなスチレン系発泡性樹脂粒子を得る方法の１つとしての、スチレン系単量体を重合開始剤及び懸濁剤の存在下で水性媒体中で懸濁させ、発泡剤を含有させて発泡性樹脂粒子を製造する方法において、前記単量体の重合転化率が３０％以上の時点で、水性媒体に対する濃度が、０．０２～５．０ｍｏｌ／ｌになるような量の電解質を添加して重合する工程、及び、スチレン系発泡性樹脂粒子を水性媒体から分離した後、温度Ｔが、次式の範囲

Ｔｇ－２０℃≦Ｔ≦Ｔｇ＋１０℃

（尚、Ｔｇは重合体のガラス転移温度である。）

で発泡剤を３～２０重量％逸散させる工程からな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である。

【０００７】

更に、電解質は塩化ナトリウム、塩化マグネシウム、塩化カリウム、塩化カルシウム、硫酸ナトリウム、硫酸マグネシウム、硫酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、酢酸ナトリウム、安息香酸ナトリウム、琥珀酸二ナトリウムからなる群から選ばれる少なくとも１種であるのが好ましい。

更にまた、発泡剤を逸散させる工程における温度は、２５℃～５５℃であるのが好ましい。

【０００８】

ここで、スチレン系発泡性樹脂粒子の製造方法において、単量体の重合転化率が０～３０％の間に、過硫酸のアルカリ金属塩若しくはアンモニウム塩を水性媒体に対し０．５～３０ｐｐｍになるような量添加するのが好ましい。

【０００９】

【発明の実施の形態】

本発明のスチレン系発泡性樹脂粒子は、その粒子の中心付近を通る断面での表面から半径方向０．１ｍｍ以内（以下「表面部」と呼ぶことがある）のボイド数が１００個／ｍｍ^2　以下、好ましくは０～７０個／ｍｍ^2　であり、かつ、２倍の体積に発泡させた時の表面スキン層が１０～１００μｍ、好ましくは２０～８０μｍである。

【００１０】

表面部のボイド数が多過ぎると、成形品外観の優れた発泡成形体が得られないし、また、２倍の体積に発泡させた時の表面スキン層が薄過ぎても、著しく表面外観が優れた成形体が得られにくい。逆に表面スキン層が厚過ぎても、成形の際の２次発泡力が不充分である為に粒子表面の伸びが悪くなり、優れた表面外観を有する成形体が得られない場合があり好ましくない。

【００１１】

更には、スチレン系発泡性樹脂粒子の中心付近を通る断面での表面から半径方向０．３ｍｍ以内を除く半径方向内部のボイド数が２５０個／ｍｍ^2　以上、好ましくは３５０個／

mm^2　以上、更に好ましくは５００個／mm^2　以上であって、また１００００個／mm^2　以下であるのが、充分な機械的強度を有する発泡成形体が得られるので好ましい。

【００１２】

尚、本発明で言う「ボイド」とは、スチレン系発泡性樹脂粒子中に存在する、直径０．１～３０μｍ程度の小孔であり、その内部にはポリスチレン以外の物質、即ち水、発泡剤、溶剤、可塑剤、残存モノマー等を含んでいても良い。

また、ボイド数は、スチレン系発泡性樹脂粒子の中心付近を通る断面をミクロトームで切り出し、この断面を走査型電子顕微鏡で観察し、写真を撮り、この写真よりボイド数を計測し、$1mm^2$　当たりの値に換算することによって求められる。また、スチレン系発泡性樹脂粒子を、屈折率を合わせるために屈折率が約１．５１の屈折率調整剤（例えばツェーデル油、キシダ化学社製、１級品、屈折率＝１．５１４～１．５２２）に浸した状態で光学顕微鏡（透過光）で観察する方法によって、ある程度のボイド数をより簡便に求めることができる。

【００１３】

尚また、本発明で言う「表面スキン層」とは、スチレン系樹脂粒子を、１００℃の水蒸気で加熱して約２倍の体積に発泡させた際に存在する粒子表面部の発泡していない層であり、スチレン系樹脂粒子を、１００℃の水蒸気で加熱して約２倍の体積に発泡させ、この予備発泡粒子の中心付近を通る断面を切り出し、この断面を走査型電子顕微鏡で観察し、写真を撮り、表面スキン層（表面部の発泡していない層）の厚みを計測することにより求められる。

【００１４】

尚、これらスチレン系発泡性樹脂粒子の粒径は通常０．３～３ｍｍである。

本発明のスチレン系発泡性樹脂粒子は上記の通りであるが、製造後２４時間以内の粒子中の内部水分量が少ない方が、その後の発泡剤を逸散させる工程での発泡剤逸散率が高く、また、比較的低温若しくは短時間での処理でも充分に発泡剤を逸散させることができ、外観の優れた成形体が得られるので好ましい。この内部水分量は好ましくは樹脂粒子中０．１重量％以下である。

【００１５】

上記した本発明のスチレン系発泡性樹脂粒子を得る１つの方法としては、スチレン系単量体を重合開始剤及び懸濁剤の存在下で水性媒体（重合系内に存在する水全てを言う。以下同様）中に分散させた後に、重合反応を開始し、重合転化率が３０％以上の時点で、水性媒体に対する濃度が、０．０２～５．０ｍｏｌ／ｌになるような量の電解質を添加して懸濁重合を行い、懸濁重合中に発泡剤を添加するか、又は重合後に発泡剤を含浸させて、例えば粒径０．３～３ｍｍの大きさのスチレン系発泡性樹脂粒子を得、その後スチレン系発泡性樹脂粒子を水性媒体から分離し、温度Ｔが、次式の範囲

$Tg-20℃ \leqq T \leqq Tg+10℃$

（尚、Ｔｇは重合体のガラス転移温度である。）

で発泡剤を３～２０重量％逸散させる方法が挙げられる。

【００１６】

本発明のスチレン本発明のスチレン系発泡性樹脂粒子の製造方法において使用されるスチレン系単量体としては、スチレン、α－メチルスチレン、ｏ－メチルスチレン、ｍ－メチルスチレン、ｐ－メチルスチレン、ビニルトルエン、ｐ－エチルスチレン、２，４－ジメチルスチレン、ｐ－メトキシスチレン、ｐ－フェニルスチレン、ｏ－クロロスチレン、ｍ－クロロスチレン、ｐ－クロロスチレン、２，４－ジクロロスチレン、ｐ－ｎ－ブチルスチレン、ｐ－ｔ－ブチルスチレン、ｐ－ｎ－ヘキシルスチレン、ｐ－オクチルスチレン、スチレンスルホン酸、スチレンスルホン酸ナトリウム等が挙げられる。また、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－２－エチルヘキシル等のアクリル酸の炭素数１～１０のアルキルエステル；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸－２－エチルヘキシル等のメタクリル酸の炭素数１～１０のアルキルエステル；ヒドロキシ

エチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、ヒドロキシブチルアクリレート、ヒドロキシブチルメタクリレート等の水酸基を有する不飽和化合物；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル基含有不飽和化合物；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等の有機酸ビニル化合物；エチレン、プロピレン、１－ブテン、２－ブテン、イソブテン等の不飽和モノオレフィン類；ブタジエン、イソプレン、クロロプレン等のジエン化合物；塩化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニル、フッ化ビニル等のハロゲン化ビニル；ビニルメチルケトン、ビニルエチルケトン、ビニルヘキシルケトン等のビニルケトン類；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル等のビニルエーテル類；Ｎ－ビニルピロリドン、Ｎ－ビニルインドール、Ｎ－ビニルカルバゾール、Ｎ－ビニルピロール等のＮ－ビニル化合物；アクリルアミド、メタクリルアミド、Ｎ－メチロールアクリルアミド、Ｎ－メチロールメタクリルアミド等のアミド基を有する不飽和化合物；アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸等の不飽和カルボン酸；Ｎ－フェニルマレイミド、Ｎ－（メチル）フェニルマレイミド、Ｎ－（ヒドロキシ）フェニルマレイミド、Ｎ－（メトキシ）フェニルマレイミド、Ｎ－安息香酸マレイミド、Ｎ－メチルマレイミド、Ｎ－エチルマレイミド、Ｎ－ｎ－プロピルマレイミド、Ｎ－イソプロピルマレイミド、Ｎ－ｎ－ブチルマレイミド、Ｎ－イソブチルマレイミド、Ｎ－ｔ－ブチルマレイミド等のマレイミド系化合物；ジビニルベンゼン、エチレングリコールジメタクリレート等の架橋性多官能ビニル化合物；グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート等のエポキシ基を有する不飽和化合物、などの各種のビニル系化合物を併用しても良い。

【００１７】

また、本発明のスチレン系発泡性樹脂粒子の製造方法において使用される重合開始剤としては、たとえばアゾビスイソブチロニトリル等のアゾ系化合物、クメンヒドロパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、ｔ－ブチルパーオキシ－２－エチルヘキサノエート、ｔ－ブチルパーオキシベンゾエート、ベンゾイルパーオキサイド、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２－エチルヘキシルモノカーボネート、ジクミルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド等の単量体に可溶な開始剤が挙げられる。重合開始剤の使用量は、通常、仕込み単量体の全重量１００重量部に対して０．０１～３重量部が好ましい。

【００１８】

本発明のスチレン系発泡性樹脂粒子の製造方法において使用される懸濁剤としては、一般に市販されているものが利用でき、例えばポリビニルアルコール、メチルセルロース、ポリビニルピロリドン等の水溶性高分子、ピロリン酸マグネシウム、第３燐酸カルシウム等の難溶性無機塩等を用いることができ、これらは界面活性剤を併用してもよい。なお、難溶性無機塩を用いる場合は、アルキルスルホン酸ソーダ、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ等のアニオン性界面活性剤を併用するのが好ましい。

【００１９】

懸濁剤の使用量は、仕込み単量体の全重量１００重量部に対し０．０１～５．０重量部が好ましく、前記した難溶性無機塩とアニオン性界面活性剤との併用系では、それぞれ仕込み単量体の全重量１００重量部に対し難溶性無機塩を０．０５～３．０重量部、アニオン性界面活性剤を０．０００１～０．５重量部が好ましい。

【００２０】

また本発明のスチレン系発泡性樹脂粒子の製造方法において使用される電解質は、水溶液中でイオン解離する物質であればよく、例えば、塩化リチウム、塩化ナトリウム、塩化マグネシウム、塩化カリウム、塩化カルシウム、塩化アンモニウム、硫酸ナトリウム、硫酸マグネシウム、硫酸カリウム、硫酸アルミニウム、硫酸アンモニウム、硝酸ナトリウム、硝酸マグネシウム、硝酸カリウム、硝酸カルシウム、炭酸ナトリウム、炭酸マグネシウム、炭酸カリウム、炭酸カルシウム、炭酸アンモニウム等の無機塩類、或は酢酸カリウム、酢酸ナトリウム、オクタン酸ナトリウム、安息香酸ナトリウム、琥珀酸二ナトリウム等の水に可溶なカルボン酸のアルカリ金属塩等が挙げられる。特に塩化ナトリウムは、少量の

添加重量で本発明の表面部の発泡開始点となり得るボイドの少ないスチレン系発泡性樹脂粒子を容易に得ることができ、また工業的に安価に大量に入手できるので好ましい。

【００２１】

また、本電解質の添加は、重合転化率が３０％以上の時点で行うことが肝要である。重合転化率が３０％未満でのみ添加した場合は、本発明のボイド形態のスチレン系発泡性樹脂粒子が得られない。又、最終的に得られる発泡性樹脂粒子の粒子径が粗大化したり、変形を起こすことがあり、条件によっては重合中の懸濁状態が不安定になり塊化する場合がある。尚、本電解質の添加は、好ましくは重合転化率が５０～１００％、更に好ましくは７５～１００％の間で行う。

【００２２】

これら電解質は粉体若しくは水溶液として添加されるが、その添加方法は、重合転化率が３０％以上の時点であれば、１回若しくは数回に分割してもよい。但し、水性媒体のｐＨ調整等の目的で、懸濁状態の不安定化を生じず、本発明の目的を損なわない範囲で、上記電解質を重合率が３０％未満の時期に少量添加することは差し支えない。

【００２３】

なお、ここでいう重合転化率は、比重液法、赤外吸光分析法、ガスクロマトグラフィー等の方法で知ることができる。

また、重合率３０％以上の時点で水性媒体中に添加する電解質の量は、該水性媒体に対し、０．０２～５．０ｍｏｌ／ｌ、好ましくは０．０３～１．０ｍｏｌ／ｌになる量である。添加量が少な過ぎると、表面部のボイドが多くなりやすく、ひいては得られる成形品の外観が劣ることとなる。逆に添加量が多過ぎると重合を安定に行うことが困難となり、塊化し易くなる上、添加量に見合った効果が得られない。

【００２４】

更に、重合転化率が０～３０％、好ましくは０～２０％の間に過硫酸のアルカリ金属塩若しくはアンモニウム塩を水性媒体に対し０．５～３０ｐｐｍ、好ましくは０．５～２０ｐｐｍになるような量添加すると、粒子内のボイド数をより多く存在させることができるので好ましい。余り重合が進みすぎた時点で添加しても粒子内部のボイド数を充分に形成させることが難しくなるし、またこの添加量が少な過ぎると、粒子内部のボイド数を充分に形成させることが難しくなり、逆に添加量が多過ぎると表面部のボイド数が多くなり過ぎ、成形品外観の優れた発泡成形体が得られにくくなるので好ましくない。尚、重合添加時期が上述の間であれば、２回以上に分割して添加することは差し支えない。

【００２５】

本発明のスチレン系発泡性樹脂粒子の製造方法において使用される過硫酸のアルカリ金属塩若しくはアンモニウム塩としては、例えば過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム等が挙げられる。

本発明のスチレン系発泡性樹脂粒子の製造方法においては、内部のボイド数を増加させるために、ポリエチレンワックス、エチレンビスアミド、ヘキサブロモシクロドデカン、タルク、及び、メタクリル酸低級アルキルエステル単位を５重量％以上含むメタクリル酸低級アルキルエステル系共重合体からなる群から選ばれる少なくとも１種以上を、スチレン系単量体に対し０．０００１～０．９５重量％水性媒体中に存在させることが好ましい。

【００２６】

また、更に必要に応じて、その重合反応系に分子量を調整するために、ドデシルメルカプタン等のアルキルメルカプタン類、α－メチルスチレンダイマー等の連鎖移動剤を重合反応系に添加することができる。その連鎖移動剤の使用量は、重合させる全単量体１００重量部に対して、０．０１～３重量部が好ましい。

単量体の水性媒体への添加方法は、予め一括に仕込んでもよいし、徐々に添加しながら行っても良い。（特公昭４６－２９８７号、特公昭４９－２９９４号参照）

【００２７】

また、本発明のスチレン系発泡性樹脂粒子の製造方法においては、必要に応じて、重合反応系に生成重合体の可塑剤、たとえばジオクチルフタレート等のフタル酸エステル、その

他脂肪酸エステルやキシレン、トルエン、シクロヘキサン等の有機化合物等を添加することができる。

【００２８】

さらに、難燃剤、難燃助剤、帯電防止剤、導電化剤、粒度分布調整剤等の一般的に発泡性樹脂粒子の製造に使用されている添加剤を適宜添加したり、ブタジエンゴム、スチレン・ブタジエンゴム等のゴム成分を混合することもできる。

本発明のスチレン系発泡性樹脂粒子の製造方法では、懸濁重合の途中又は懸濁重合終了後に発泡剤を添加して重合体粒子に発泡剤を含有せしめた発泡性重合体粒子を製造する。

【００２９】

その発泡剤としては、たとえばプロパン、ノルマルブタン、イソブタン、ノルマルペンタン、イソペンタン、ネオペンタン、ヘキサン等の脂肪族炭化水素；シクロブタン、シクロペンタン等の脂環族炭化水素；塩化メチル、ジクロルフルオロメタン等のハロゲン化炭化水素等の物理発泡剤；さらには炭酸ガス、窒素、アンモニア等の無機ガスが挙げられる。これらの発泡剤は１種類を単独で、又は２種以上を併用して使用できる。発泡剤は、通常、生成重合体粒子中の発泡剤含有量が１～２０重量％になる程度の量が供給される。

【００３０】

本発明のスチレン系発泡性趣旨粒子を製造する方法において、こうして得られたスチレン系発泡性樹脂粒子を水性媒体から分離し、温度Ｔが、次式の範囲

Ｔｇ－２０℃≦Ｔ≦Ｔｇ＋１０℃

（尚、Ｔｇは重合体のガラス転移温度である。）

、好ましくは２５℃以上、更に好ましくは３０℃以上であって、好ましくは５５℃以下、更に好ましくは５０℃以下で、発泡剤を３～２０重量％逸散させるのが肝要である。

【００３１】

Ｔｇ－２０℃未満の温度で加熱しても発泡剤の逸散率が低く工業的に不利であるし、逆にＴｇ＋１０℃を超える温度で加熱すると得られる発泡性樹脂粒子が微発泡し、白化現象を起こすので好ましくない。また、発泡剤の逸散率が少な過ぎると、それを用いて得られる成形体の外観向上の効果が充分ではなく、逆に逸散率が多過ぎてもそれに見合う外観向上の効果が得られないばかりでなく、発泡剤が逸散され過ぎるため、融着が不充分となりやすい。成形体により良い外観を望む場合は５重量％以上発泡剤を逸散させるのが好ましい。

【００３２】

尚、本発明におけるＴｇは上述した通りガラス転移温度であるが、このＴｇは、指差走査型熱量計（ＤＳＣ）において、スチレン系発泡性樹脂粒子を密閉式耐圧容器に入れ、密閉後１０Ｋ／分の昇温速度で昇温した際の立ち下がり温度（吸熱を開始する温度）とする。曲線が緩やかで開始点が明確でない場合は、各々を理想的な直線と見なし、その交点とする。

【００３３】

尚また、本発明における発泡剤の逸散率は加熱処理前の含有発泡剤量と処理後の含有発泡剤量の差を、処理前の含有発泡剤量で除した値とする。

本発明における発泡剤を逸散させる手法については、特に限定されるものではなく、所定の温度で所定の比率だけ発泡剤が逸散され得れば良い。例えば、原料投入口と排出口、所定の温度の空気若しくは不活性ガスの導入口と排出口を有する容器に原料を投入し、所定の温度の空気若しくは不活性ガスを容器内に導入し、所定の量の発泡剤を逸散させる。この際、空気若しくは不活性ガスの導入は、断続的でも連続的でも良く、また、原料の投入及び逸散処理も、バッチ方式であっても連続方式であっても良い。更には、逸散した発泡剤は、工業的な見地や環境的見地から、回収するのが好ましい。

【００３４】

また、上記した発泡剤を逸散させる工程に先立って、操作上の観点からある程度得られた発泡性樹脂粒子を発泡剤が実質的に逸散しない程度に乾燥させておいても良い。

【００３５】

【実施例】
以下に、実施例及び比較例をあげて本発明をさらに詳述するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。
実施例１
撹拌器付き５０リットルオートクレーブに、イオン交換水２０リットル、第３リン酸カルシウム（太平化学産業社製）５０ｇ、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム０．６ｇを投入した。次いで撹拌下に、ｔ－ブチルパーオキシ２－エチルヘキサノエート４５ｇ、ｔ－ブチルパーオキシ２－エチルヘキシルモノカーボネート２７ｇ、可塑化剤としてシクロヘキサン２７０ｇをスチレンモノマー１８ｋｇに溶解させたものを投入した。
【００３６】
オートクレーブ内を窒素ガスで置換した後、撹拌下で３０分間室温のまま放置し、１時間半かけて９０℃まで昇温した。内温が６０℃に達した時点で、過硫酸カリウムの１％水溶液を１２ｇ添加した。次いで９０℃から１００℃まで５時間半かけて昇温させ、その途中の４時間３０分目にオートクレーブから懸濁液をサンプリングし、重合転化率を調べたところ、７５％であった。ここで２５％の塩化ナトリウム水溶液７００ｇ（水性媒体に対する濃度は０．１５ｍｏｌ／ｌに相当）を５分間かけてオートクレーブ内に投入した後、ブタン１．７ｋｇをオートクレーブ内に圧入した。更に１００℃から１１０℃まで１時間半かけて昇温し、２時間保持した。
【００３７】
３０℃まで４時間かけて冷却した後、酸洗浄して発泡樹脂粒子表面に付着していた第３リン酸カルシウムを除去した。その後、遠心分離器にて脱水し、帯電防止０としてビスヒドロキシエチル脂肪族アミン（ライオンアクゾ社製　商品名アーモスタット４１０）０．０５％を添加した後、流動乾燥装置で表面付着水分を除去し発泡性樹脂粒子を得た。その後、篩で０．８～１．２ｍｍの粒分を製出し、ブロッキング防止剤としてステアリン酸亜鉛０．１％を樹脂粒子表面に付着させた後、箱型通気乾燥器内に入れ４０℃で２０分間加熱して、発泡剤を逸散させて本発明のスチレン系発泡性樹脂粒子を得た。尚、加熱前のスチレン系発泡性樹脂粒子の一部を取り出し、ガラス転移温度を測定したところ、３８℃であった。
【００３８】
このスチレン系発泡性樹脂粒子を予備発泡機（ダイセン工業社製、ＤＹＨ－８５０）で、常法により嵩密度２０ｇ／ｌに発泡させ、こうして得られた予備発泡粒子を、１日室温で放置（熟成）した後、これを２８×３５×１５ｃｍの大きさの箱型の金型内に充填し０．６ｋｇｆ／ｃｍ２　・Ｇの蒸気吹き込み圧で２０秒間加熱して成形し、発泡成形体を得た。
【００３９】
上記のようにして得られる本発明のスチレン系発泡性樹脂粒子中のボイド数、表面スキン層厚み、内部水分量、予備発泡粒子のセルの安定性及び発泡成形体の表面外観、融着率及び落球衝撃強度高さを下記の方法で評価し、その結果を表２に示した。
【００４０】
評価方法
１）ボイド数；スチレン系発泡性樹脂粒子の中心付近を通る断面をミクロトームで切り出し、この断面を走査型電子顕微鏡で観察し、写真を撮る。この写真より、表面部のボイドの計測には０．１ｍｍ×０．３ｍｍの範囲から、また内部のボイドの計測には０．２ｍｍ×０．２ｍｍの範囲のボイド数を計測し、これを１ｍｍ^2　当りの値に換算して求めた。
【００４１】
２）表面スキン層厚み；スチレン系樹脂粒子を、１００℃の水蒸気で加熱して約２倍の体積に発泡させた。この予備発泡粒子の中心付近を通る断面を切り出し、この断面を走査型電子顕微鏡で観察し、写真を撮り、表面スキン層（表面部の発泡していない層）の厚みを計測した。
【００４２】

３）内部水分量；製造後２４時間以内及び発泡剤逸散処理工程後のスチレン系発泡性樹脂粒子を、加熱溶融させ生じた水分をカールフィッシャー法にて測定した。

【００４３】

４）予備発泡粒子のセルの安定性；スチレン系発泡性樹脂粒子を下記▲１▼～▲３▼の条件で保存後、上記方法にて予備発泡、成形してセルの安定性を目視により下記基準にて評価した。

▲１▼オートクレーブより抜きだし表面付着水分を除去した直後

▲２▼オートクレーブより抜きだし表面付着水分を除去した後、０℃にて７日間保管（熟成）した後

【００４４】

▲３▼オートクレーブより抜きだし表面付着水分を除去した後、４０℃にて３日間保管した後

良；セル荒れやセルムラが生じたりせず、保管条件によってセルが変化しない。

不良；セル荒れやセルムラが生じ、保管条件によってセルが変化する。

【００４５】

５）表面外観；発泡成形体の表面外観を目視により下記基準にて評価した。

優；粒子間の間隙がなく、見栄えが非常に良い。

良；粒子間の間隙が殆どなく、見栄えがよい。

やや不良；粒子間の間隙があり、外観がやや劣る。

不良；粒子間の間隙が多くあり、見栄えが悪い。

【００４６】

６）融着率；成形体を手で割った時の破断面のうち、発泡粒子間の境界面で割れたものではなく、発泡粒子の内部で引き裂かれた粒子の全粒子数に対する割合（％）とする。

７）落球衝撃強度高さ；発泡成形体に重量２５５ｇの剛球を垂直に落下させ発泡成形体の５０％が破壊したところの落下高さとする。（ＪＩＳ　Ｋ７２１１に準拠）

【００４７】

実施例２

２５％の塩化ナトリウム水溶液の添加量を１５００ｇ（水性媒体に対する濃度は０．３２ｍｏｌ／ｌに相当）とし、発泡剤を逸散させる工程における時間を１０分とした以外は、実施例１と同様に行った。

実施例３

２５％の塩化ナトリウム水溶液の添加量を３００ｇ（水性媒体に対する濃度は０．０６ｍｏｌ／ｌに相当）とし、その添加時期を重合開始後４時間目（その時の重合転化率を調べたところ６０％であった。）とした以外は、実施例１と同様に行った。

【００４８】

実施例４

発泡剤を逸散させる工程における時間を４０分とした以外は、実施例３と同様に行った。

実施例５

２５％の塩化ナトリウム水溶液に代えて、酢酸ナトリウムの２０％水溶液１４５０ｇ（水性媒体に対する濃度は０．１１ｍｏｌ／ｌに相当）を冷却を開始した時点（その時の重合転化率を調べたところ９９％であった。）を添加し、発泡剤を逸散させる工程における温度を３５℃とし、同時間を６０分とした以外は、実施例１と同様に行った。

【００４９】

実施例６

スチレンモノマー１８ｋｇを、粒径が０．２ｍｍ以下のスチレン系発泡性樹脂粒子３．６ｋｇをスチレンモノマー１４．４ｋｇに溶解させたものに変え、また発泡剤を逸散させる工程における温度を４５℃とし、同時間を２０分とした以外は、実施例５と同様に行った。

【００５０】

実施例７

スチレン単量体に、重合開始剤、可塑化剤の他にメタクリル酸メチル重合体（三菱レイヨン社製、ＢＲ－８０）０．５ｇ（スチレン系単量体に対して０．００２８％に相当）を添加して重合を開始し、内温が６０℃に達した時点で、過硫酸カリウムの１％水溶液を５．４ｇ添加して実験を行なった。その他の条件は実施例１と同様に行なった。

【００５１】

実施例８

メタクリル酸メチル重合体（三菱レイヨン社製、ＢＲ－８０）の添加量を１．８ｇ（スチレン系単量体に対して０．０１％に相当）、過硫酸カリウムの１％水溶液の添加量を１８ｇにして重合を行なった。２５％の塩化ナトリウム水溶液は、冷却を開始した時点（その時の重合転化率を調べたところ、９９％であった。）に、７００ｇ（水性媒体に対する濃度は０．１５ｍｏｌ／ｌに相当）を１０分間かけてオートクレーブ内に投入し、また、発泡剤を逸散させる工程における時間を３０分とした以外は、実施例１と同様に行なった。

【００５２】

実施例９

過硫酸カリウムの１％水溶液の添加量を９ｇにして重合を行い、９０℃から１００℃まで５時間半かけて昇温させる途中の４時間目（その時の重合転化率を調べたところ、６０％であった。）に酢酸ナトリウムの２０％水溶液１４５０ｇ（水性媒体に対する濃度は０．１ｍｏｌ／ｌに相当）を１０分間かけてオートクレーブ内に投入し、重合終了後は３０℃まで６時間かけて冷却し、また、発泡剤を逸散させる工程における時間を１０分とした以外は、実施例１と同様に行なった。

【００５３】

実施例１０

メタクリル酸メチル重合体の代わりに、ヘキサブロモシクロドデカン（デッドシーブロム社製、ＨＢＣＤ－ＬＭＳ）１００ｇ（スチレン系単量体に対して０．６０％に相当）を添加し、２５％の塩化ナトリウム水溶液の添加量を５００ｇ（水性媒体に対する濃度は０．１１ｍｏｌ／ｌに相当）にし、重合終了後は３０℃まで３時間かけて冷却し、また、発泡剤を逸散させる工程における温度を３５℃とし、同時間を５０分とした以外は、実施例７と同様に行った。

【００５４】

実施例１１

過硫酸カリウムの１％水溶液の添加時期を、９０℃から１００℃まで５時間半かけて昇温させる途中の１時間目（その時の重合転化率を調べたところ、２５％であった。）に変更し、また発泡剤を逸散させる工程における温度を４５℃とした以外の条件は、実施例９と同様に行ない評価した。

【００５５】

実施例１２

２５％の塩化ナトリウム水溶液の添加時期を、９０℃から１００℃まで５時間半かけて昇温させる途中の２時間半目（その時の重合転化率を調べたところ、４０％であった。）に変更し、また発泡剤を逸散させる工程における温度を３０℃とし、同時間を６０分とした以外の条件は、実施例９と同様に行ない評価した。

実施例１３

過硫酸塩を添加しなかった以外は、実施例７と同様に行った。

【００５６】

比較例１

２５％の塩化ナトリウム水溶液を添加しなかった以外は、実施例１と同様に行った。

比較例２

実施例１に於て、２５％の塩化ナトリウム水溶液を添加せずに、発泡剤を逸散させる工程における温度を４５℃とし、同時間を６０分とした以外は、実施例１と同様に行った。

【００５７】

比較例３

発泡剤を逸散させる工程を行わなかった以外は、実施例３と同様に行った。
比較例４
２５％の塩化ナトリウム水溶液を添加しなかった以外は、実施例６と同様に行った。
【００５８】
比較例５
実施例７に於て、メタクリル酸メチル重合体（三菱レイヨン社製、ＢＲ－８０）の添加量を０．２ｇ（スチレン系単量体に対して０．００１１％に相当）にし、９０℃から１００℃まで５時間半かけて昇温させる途中の４時間目（その時の重合転化率を調べたところ、６０％であった。）に塩化ナトリウム７ｋｇ（水性媒体に対する濃度は６ｍｏｌ／ｌに相当）を１０分間かけてオートクレーブ内に投入し、重合終了後は３０℃まで８時間かけて冷却した。また、発泡剤の逸散処理時間を１０分にして実験を行い、同様の評価をした。
【００５９】
比較例６
過硫酸塩と塩化ナトリウム水溶液を添加しなかった以外は、実施例１０と同様の実験と評価を行なった。
比較例７
２５％の塩化ナトリウム水溶液７００ｇ（水性媒体に対する濃度は０．１５ｍｏｌ／ｌに相当）の添加時期を９０℃に到達した時点（その時の重合転化率を調べたところ１０％であった）とした以外は、実施例８と同様の実験を行なった。
【００６０】
比較例８
２５％の塩化ナトリウム水溶液７００ｇ（水性媒体に対する濃度は０．１５ｍｏｌ／ｌに相当）の添加時期を９０℃から１００℃まで５時間半かけて昇温させる途中の４時間目に添加し、過硫酸カリウム１％水溶液１８ｇの添加時期を、その後の４時間半目とし、発泡剤を逸散させる工程における時間を１０分とした以外は、実施例１と同様の実験と評価を行なった。
【００６１】
【表１】

表 1

	製造条件											
	過硫酸塩				電解質				発泡剤逸散処理工程			
	種類	量 ppm	添加時重合転化率		種類	量 mol／l	添加時重合転化率		温度 (℃)	時間 (分)	発泡剤逸散率(%)	
実施例1	過硫酸カリウム	7	5		塩化ナトリウム	0.15	75		40	20	6.9	
実施例2	過硫酸カリウム	7	5		塩化ナトリウム	0.32	75		40	10	4.2	
実施例3	過硫酸カリウム	7	5		塩化ナトリウム	0.06	60		40	20	6.9	
実施例4	過硫酸カリウム	7	5		塩化ナトリウム	0.06	60		40	40	12.5	
実施例5	過硫酸カリウム	7	5		酢酸ナトリウム	0.11	99		35	60	11.1	
実施例6	過硫酸カリウム	7	5		酢酸ナトリウム	0.11	99		45	20	10.8	
実施例7	過硫酸カリウム	3	5		塩化ナトリウム	0.15	75		40	20	6.9	
実施例8	過硫酸カリウム	10	5		塩化ナトリウム	0.15	99		40	30	9.7	
実施例9	過硫酸カリウム	5	5		酢酸ナトリウム	0.10	60		40	10	4.2	
実施例10	過硫酸カリウム	3	5		塩化ナトリウム	0.11	75		35	50	9.9	
実施例11	過硫酸カリウム	5	25		酢酸ナトリウム	0.10	60		45	10	9.6	
実施例12	過硫酸カリウム	5	5		酢酸ナトリウム	0.10	40		30	60	5.6	
実施例13	—	—	—		塩化ナトリウム	0.15	75		40	20	6.9	

【００６２】
【表２】

【0063】
【表3】

表2

	評価										
	ボイド個数 個／mm^2		表面スキン層厚み（μm）	内部水分量（%）		落球強度高さ／cm	セルの安定性			表面外観	融着率（%）
	表面部	内部		発泡剤逸散処理前	発泡剤逸散処理後		製造直後	0℃ 7日	40℃ 3日		
実施例1	33	500	42	0.04	0.02	40	良	良	良	優	100
実施例2	0	400	32	0.02	0.01	39	良	良	良	優	100
実施例3	67	550	40	0.05	0.02	41	良	良	良	良	100
実施例4	67	550	72	0.05	0.01	41	良	良	良	優	100
実施例5	33	550	66	0.05	0.02	41	良	良	良	優	100
実施例6	100	800	54	0.07	0.01	42	良	良	良	優	100
実施例7	33	500	42	0.04	0.02	40	良	良	良	優	100
実施例8	67	1000	40	0.05	0.01	42	良	良	良	優	100
実施例9	0	350	24	0.03	0.02	38	良	良	良	優	100
実施例10	100	1500	38	0.08	0.02	43	良	良	良	良	100
実施例11	0	300	46	0.03	0.02	37	良	良	良	優	100
実施例12	0	325	36	0.03	0.02	37	良	良	良	優	100
実施例13	33	200	40	0.03	0.01	30	良	良	良	優	100

表 3

	製造条件										
	過硫酸塩			電解質			発泡剤逸散処理工程				
	種類	量 ppm	添加時重合転化率	種類	量 mol／l	添加時重合転化率	温度 (℃)	時間 (分)	発泡剤逸散率(%)		
比較例1	過硫酸カリウム	7	5	—	—	—	40	20	5.6		
比較例2	過硫酸カリウム	7	5	—	—	—	45	60	20.8		
比較例3	過硫酸カリウム	7	5	塩化ナトリウム	0.006	60	—	—	0		
比較例4	過硫酸カリウム	7	5	—	—	—	45	20	8.1		
比較例5	過硫酸カリウム	3	5	塩化ナトリウム	6.0	60	40	10	4.1		
比較例6	—	—	—	—	—	—	35	50	8.5		
比較例7	過硫酸カリウム	10	5	塩化ナトリウム	0.15	10	塊化した				
比較例8	過硫酸カリウム	10	75	塩化ナトリウム	0.15	60	40	10	4.1		

【0064】

【表4】

表　4

	評価											
	ボイド個数　個/mm²		表面スキン層厚み（μm）	内部水分量（%）		セルの安定性			表面外観	融着率（%）	落球強度高さ/cm
	表面部	内部		発泡剤逸散処理前	発泡剤逸散処理後	製造直後	0℃ 7日	40℃ 3日			
比較例1	400	500	32	0.20	0.04	不良	良	不良	やや不良	90	40
比較例2	400	500	110	0.20	0.01	不良	良	不良	良	80	40
比較例3	67	550	5	0.05	0.05	良	良	良	良	80	41
比較例4	670	800	44	0.50	0.03	不良	不良	不良	不良	60	38
比較例5	0	100	36	0.02	0.01	良	良	良	良	100	24
比較例6	1170	1500	46	0.55	0.15	不良	不良	不良	不良	60	38
比較例7	塊化した										
比較例8	167	350	29	0.05	0.02	良	良	良	不良	80	35

【００６５】

【発明の効果】

本発明の発泡性樹脂粒子は予備発泡させた後の予備発泡粒子のセル変化が少ない、即ち保管条件によって影響の受けにくく、それを用いて成形された発泡成形体は表面が美麗で且つ充分な機械的強度を有するものである。

フロントページの続き

(72)発明者　上田　米造
三重県四日市市川尻町１０００番地　三菱化学ビーエーエスエフ株式会社内

審査官　内田　靖恵

(56)参考文献　特開昭４８－０４８５８８（ＪＰ，Ａ）
特開昭６２－２３５３０１（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
C08J　9/16
C08F　2/18