(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2007-2265
(P2007-2265A)
(43)公開日　平成19年1月11日(2007.1.11)

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード（参考）
C08J 9/16 (2006.01)	C08J 9/16	4F074

審査請求 有　請求項の数 10　ＯＬ　（全 19 頁）

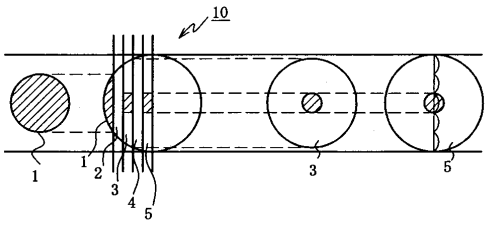
(21)出願番号　特願2006-275936 (P2006-275936)
(22)出願日　平成18年10月10日 (2006.10.10)
(62)分割の表示　特願2003-129891 (P2003-129891)の分割
原出願日　平成15年5月8日 (2003.5.8)
(31)優先権主張番号　特願2002-132623 (P2002-132623)
(32)優先日　平成14年5月8日 (2002.5.8)
(33)優先権主張国　日本国 (JP)
(31)優先権主張番号　特願2002-242015 (P2002-242015)
(32)優先日　平成14年8月22日 (2002.8.22)
(33)優先権主張国　日本国 (JP)
(31)優先権主張番号　特願2002-381173 (P2002-381173)
(32)優先日　平成14年12月27日 (2002.12.27)
(33)優先権主張国　日本国 (JP)

(71)出願人　000004455
日立化成工業株式会社
東京都新宿区西新宿２丁目１番１号
(74)代理人　100086759
弁理士　渡辺　喜平
(72)発明者　齋藤　誠
千葉県市原市五井南海岸１４番地
日立化成工業株式会社五井事業所内
(72)発明者　加藤　哲也
千葉県市原市五井南海岸１４番地
日立化成工業株式会社五井事業所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】スチレン系発泡性樹脂粒子、発泡ビーズ及び発泡成形品

(57)【要約】
【課題】成形品の強度が大きく、発泡性に優れたスチレン系発泡性樹脂粒子、発泡ビーズ及び発泡成形品を提供する。
【解決手段】スチレン系単量体の懸濁重合において、重合率が６０%以上のとき、反応槽内の酸素濃度を７体積%以下に保ちつつ、スチレン系単量体を添加し、重合途中にあるスチレン樹脂粒子に吸着させて重合反応を進め、重合反応の完了前または重合反応の完了後に、発泡剤を含浸する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。この製造方法により、粒子１０の表面から中心に向かって５等分した表面から１／５までを形成する表面部分１の重量平均分子量を高くすることができる。また、表面部分１の、ＧＰＣ／ＭＡＬＬＳ法により測定したｌｏｇ（Ｒ．Ｍ．Ｓ半径）とｌｏｇ（ＭＷ）との相関式の傾きを、０．５３以下にすることができる。
【選択図】図１



【特許請求の範囲】
【請求項１】
粒子の表面から中心に向かって５等分した表面から１／５までを形成する表面部分の重量平均分子量が、前記中心から前記表面に向かって中心から１／５までを形成する中心部分の重量平均分子量より高く、
前記表面部分のゲルパーミエーションクロマトグラフ法のチャートが二山又はショルダーを有す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】
前記中心部分の重量平均分子量が２００，０００～３００，０００の範囲であり、
前記表面部分の重量平均分子量が３００，０００～４５０，０００の範囲であり、
前記表面部分の重量平均分子量が、前記中心部分の重量平均分子量に対して、１．２倍以上大きい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】
粒子の表面から中心に向かって５等分した表面から１／５までを形成する表面部分の、ＧＰＣ／ＭＡＬＬＳ法により測定したｌｏｇ（Ｒ．Ｍ．Ｓ半径）とｌｏｇ（ＭＷ）との相関式の傾きが、０．５３以下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４】
スチレン系単量体の懸濁重合において、
重合率が６０％以上のとき、反応槽内の酸素濃度を７体積％以下に保ちつつ、スチレン系発泡性樹脂粒子の５重量％～３０重量％のスチレン系単量体を添加し、重合途中にあるスチレン樹脂粒子に吸着させて重合反応を進め、
重合反応の完了前または重合反応の完了後に、発泡剤を含浸する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】
前記重合率が６０％以上９７％未満で、前記反応槽内の酸素濃度を５体積％以下に保つ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６】
前記スチレン系単量体の懸濁重合において、水分散液の水素イオン濃度が８～１０で重合が開始し、
重合率２０％～５０％で、少なくとも１回以上、難溶性無機塩を加えることを特徴とする請求項４又は５記載のスチレン系発泡性樹脂粒子の製造方法。
【請求項７】
再生スチレン系樹脂粒子を核として用い、これにスチレン系単量体を添加する請求項４～６のいずれか一項記載のスチレン系発泡性樹脂粒子の製造方法。
【請求項８】
請求項４～７のいずれか一項記載の製造方法により得られることを特徴とするスチレン系発泡性樹脂粒子。
【請求項９】
請求項１、請求項２、請求項３又は請求項８記載のスチレン系発泡性樹脂粒子を発泡させて得られることを特徴とするスチレン系発泡ビーズ。
【請求項１０】
請求項９記載のスチレン系発泡ビーズを成形させて得られることを特徴とするスチレン系発泡成形品。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、スチレン系発泡性樹脂粒子とその製造方法、さらにスチレン系発泡ビーズ及び発泡成形品に関する。
【背景技術】
【０００２】

スチレン系発泡性樹脂は、優れた断熱性、経済性、衛生性を特徴として多くの食品容器、梱包材、緩衝材等に用いられている。これらの発泡成形品は、スチレン系発泡性樹脂粒子をスチーム等により加熱、所望の嵩密度まで予備発泡し、熟成工程を経た後、成形金型に充填し再度加熱発泡成形する方法により製造される。このスチレン系発泡性樹脂粒子は、予備発泡段階や金型内での加熱発泡成形段階において、良好な発泡性を示し、また、成形品としたときの成形品強度の大きいことが求められている。

【０００３】

従来、発泡成形品の強度を大きくするためには、成形品密度を高密度化する方法や成形品自体の肉厚を厚くする方法等が行われていた。しかし、これらいずれの方法も成形品重量がかさむため経済的とは言い難く、環境的視点からも問題である。また、スチレン系発泡性樹脂粒子においては、分子量を高分子量化する、また、樹脂粒子を可塑化する可塑剤の種類や添加量を減量調整する等の方法が行われてきた。

【０００４】

一方、スチレン系発泡性樹脂粒子の発泡性を向上させる方法として、分子量を低分子化する方法や樹脂粒子を可塑化する方法、さらには発泡剤の組成比を変更する方法等が検討されてきた。

【０００５】

このような発泡成形品の強度を大きくするための方法及び発泡性を向上させる方法は、一般的に相反し両立させることは困難であった。

【０００６】

これら問題点を解決する方法として、粒子最表層部と粒子中心部が低分子量であり、粒子中間部が高分子量となる樹脂粒子が提案されている（例えば、特許文献１参照）。

しかし、この粒子は、粒子最表層部の分子量が粒子中心部同様に低分子量であるため、加熱発泡成形時において熱融着が促進しすぎて、成形品の表面仕上がりを悪化させるという欠点があった。

【０００７】

また、表層部の分子量が粒子全体の分子量より高い樹脂粒子も開示されている（例えば、特許文献２参照）。

この特許文献には、表層部をあまり高分子量化すると発泡性能が低下し成形品の外観が損なわれ、その結果として、強度が低下することが記載されている。これは、ここに開示されている粒子が、表層部を高分子量化するとそれに伴い中心部も高分子量化してしまうためと考えられる。即ち、この樹脂粒子には、表層部を十分に高分子量化できないという欠点があった。

【０００８】

【特許文献１】特開平８－２９５７５６号公報

【特許文献２】特開平７－１８８４５４号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【０００９】

本発明は、成形品の強度が大きく、発泡性に優れたスチレン系発泡性樹脂粒子、発泡ビーズ及び発泡成形品を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【００１０】

本発明の第１の態様によれば、粒子の表面から中心に向かって５等分した表面から１／５までを形成する表面部分の重量平均分子量が、中心から表面に向かって中心から１／５までを形成する中心部分の重量平均分子量より高く、表面部分のゲルパーミエーションクロマトグラフ法のチャートが二山又はショルダーを有することを特徴とするスチレン系発泡性樹脂粒子が提供される。

【００１１】

本発明の第２の態様によれば、スチレン系単量体を懸濁重合し、重合反応の完了前もし

くは重合反応の完了後に、易揮発性発泡剤を含浸することによって得られるスチレン系発泡性樹脂粒子において、樹脂粒子中心から表面に向かって３０～６０重量％までを形成する樹脂部分の重量平均分子量が２００，０００～３００，０００の範囲であり、表面から中心に向かって６０～３０重量％までを形成する樹脂部分の重量平均分子量が３００，０００～４５０，０００の範囲であること、および、中心部分３０～６０重量％までの重量平均分子量に対して、表面部分６０～３０重量％までの重量平均分子量が、１．２～２．２倍大きくなることを特徴とするスチレン系発泡性樹脂粒子が提供される。

【００１２】

本発明の第３の態様によれば、粒子の表面から中心に向かって５等分した表面から１／５までを形成する表面部分の、ＧＰＣ／ＭＡＬＬＳ法により測定したｌｏｇ（Ｒ．Ｍ．Ｓ半径）とｌｏｇ（ＭＷ）との相関式の傾きが、０．５３以下であることを特徴とするスチレン系発泡性樹脂粒子が提供される。

【００１３】

本発明の第４の態様によれば、スチレン系単量体の懸濁重合において、重合後期のとき、反応槽内の酸素濃度を低く保ちつつ、スチレン系単量体を添加し、重合途中にあるスチレン樹脂粒子に吸着させて重合反応を進め、重合反応の完了前または重合反応の完了後に、発泡剤を含浸するスチレン系発泡性樹脂粒子の製造方法が提供される。

【００１４】

本発明の第５の態様によれば、スチレン系単量体の懸濁重合において、重合率が６０％以上のとき、反応槽内の酸素濃度を７体積％以下に保ちつつ、スチレン系単量体を添加し、重合途中にあるスチレン樹脂粒子に吸着させて重合反応を進め、重合反応の完了前または重合反応の完了後に、発泡剤を含浸することを特徴とするスチレン系発泡性樹脂粒子の製造方法が提供される。

【００１５】

本発明の第６の態様によれば、上記の製造方法により得られることを特徴とするスチレン系発泡性樹脂粒子が提供される。

【００１６】

本発明の第７の態様によれば、上記のスチレン系発泡性樹脂粒子を発泡させて得られることを特徴とするスチレン系発泡ビーズが提供される。

【００１７】

本発明の第８の態様によれば、上記のスチレン系発泡ビーズを成形させて得られることを特徴とするスチレン系発泡成形品が提供される。

【発明の効果】

【００１８】

本発明によれば、成形品の強度が大きく、発泡性に優れたスチレン系発泡性樹脂粒子、発泡ビーズ及び発泡成形品を提供できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【００１９】

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

スチレン系発泡性樹脂粒子は、スチレン系単量体を重合して得られるものである。スチレン系単量体として、スチレン、又はスチレンを主成分とし、α－メチルスチレン、クロルスチレン、ビニルトルエン等のスチレン誘導体、アクリル酸メチル、アクリル酸メチル、アクリル酸ブチル等のアクリル酸エステル類、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル等のメタクリル酸エステル類との混合単量体を使用できる。

【００２０】

スチレン系発泡性樹脂粒子を製造する方法は懸濁重合が好ましく、これは従来公知の方法を採用することができる。即ち、一般に、分散剤を含む水性媒体中に有機過酸化物等の触媒を溶解したスチレン系単量体を分散してラジカルを発生させて重合を行なう。

【００２１】

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

難溶性無機塩として、リン酸マグネシウム、リン酸三カルシウム等が使用できる。界面活性剤として、オレイン酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、その他懸濁重合に一般的に使用されるアニオン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤のいずれでも使用できる。有機分散剤として、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、メチルセルロース等が使用できる。

有機過酸化物は、１０時間半減分解温度が５０～１００℃である従来公知のものを使用できる。例えば、ラウロイルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、ｔ－ブチルパーオキシベンゾエート、ｔ－ブチルパーオキシイソプロピルカーボネイト等がある。有機過酸化物は、重合性単量体に対して０．００１重量％～０．５重量％使用されるのが好ましい。有機過酸化物は一又は二以上用いることができる。

【００２２】

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

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

【００２３】

本発明の製造方法においては、少なくとも、重合後期のとき、反応槽内の酸素濃度を低く保ちつつ、スチレン系単量体を添加する。

この方法では、重合開始又は重合途中より、反応槽内を低酸素濃度にしてもよいが、少なくとも重合後期には低酸素濃度にする。また、酸素濃度を、例えば重合後期だけ特に低くするように、変化させてもよい。

【００２４】

好ましくは重合率が６０％以上、より好ましくは６０％以上９７％未満において、スチレン系単量体を添加する。また、好ましくは、反応槽内の酸素濃度は７体積％以下に保ちつつ、スチレン系単量体を添加する。

酸素濃度が７体積％を超えると、スチレン系単量体を添加して反応を進める際に、スチレン系樹脂粒子の表面層で低分子量物が形成される。表皮での低分子量物の生成は、発泡成形時において熱融着が促進しすぎて、成形品の強度を低下させると共に表面仕上がりを悪化させる。好ましくは、酸素濃度は５体積％以下で、より好ましくは、１体積％以下ある。酸素濃度は窒素等の不活性ガスで置き換えることにより調節できる。

【００２５】

重合率が６０％より低い場合、スチレン系樹脂粒子へのスチレン系単量体の吸収が促進し、中心部分の分子量が高分子量化するため、発泡力及び成形品の融着が低下する。また、重合率が９７％以上の場合、樹脂粒子へのスチレン系単量体の吸収が低下し、樹脂粒子内のラジカル量及び重合触媒量が減少し、樹脂粒子最表面部の分子量が低分子量化するため、発泡成形時において熱融着が促進しすぎて、成形品の強度を低下させると共に表面仕上がりを悪化させる恐れがある。重合率８５以上９７％未満での追加がより好ましい。

【００２６】

スチレン系単量体の添加量は、最終的に得られるスチレン系樹脂粒子に対して５重量％～３０重量％であることが好ましい。より好ましくは、１０重量％～１５重量％の範囲である。

添加量が５重量％より少ない量では、スチレン系樹脂粒子における最表面部の高分子量化効果が小さく、強度向上効果を十分に得られない場合がある。反面、添加量が３０重量％より多い量では、樹脂粒子を軟化し、スチレン系単量体の吸収が促進され中心部の分子量が高分子量化する等粒子内の最も高分子量化する部分が中心部へ移動するため、発泡力が低下し成形品で融着しにくくなる場合がある。

【００２７】

懸濁重合温度は、一般に、８０℃～９５℃である。スチレン系単量体の添加温度は、そのままの温度でもよく昇温してもよい。最終的に得られるスチレン系発泡性樹脂粒子において残存するスチレン系単量体の量を少なくするという、工業的な製造効率からは、重合温度は９０℃以上が好ましく、スチレン系単量体添加温度は昇温中に行うことが好ましい。

【００２８】

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

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

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

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

【００２９】

易揮発性発泡剤は、スチレン系単量体の添加と平行して圧入することもできるが、一般的には、スチレン系単量体添加後に行うことが好ましく、重合反応の完結前又は完結後に、易揮発性発泡剤をスチレン系樹脂粒子に含浸することが好ましい。

【００３０】

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

【００３１】

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

【００３２】

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

【００３３】

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

【００３４】

通常、懸濁重合により製造されるスチレン系発泡性樹脂粒子は、重量平均分子量（分子量）は重合触媒の量により決定され、粒子中心部、中間部、及び表層部の分子量は、ほぼ一定である。

しかしながら、本発明の製造方法によれば、樹脂粒子の表面部分の分子量が、中心部分の分子量より高いスチレン系発泡性樹脂粒子が得られる。中心から表面までの分子量勾配は、徐々に一定の比率で高くなるのではなく、表面付近で急に高くなる。

本発明の製造方法により得られるスチレン系発泡性樹脂粒子では、分子量が表面付近で急に高くなっているので、中心部分を低分子量に保ちながら、表面部分を高分子量にできる。一般に、中心部分が低分子量であると良好な発泡性が発揮でき、表面部分が高分子量であると成形品の強度が大きくなる。従って、本発明の粒子では、発泡性と成形品強度を共に満足させることができる。例えば、ある程度の発泡性を保ちながら、かなり高い成形

品強度を得ることができる。

【００３５】

特に、本発明のスチレン系発泡性樹脂粒子は、樹脂粒子表面から中心に向かって５等分した表面から１／５までを形成する表面部分の重量平均分子量が、中心から表面に向かって中心から１／５までを形成する中心部分の重量平均分子量より高いことが好ましい。

ここで、表面部分及び中心部分について、図面を用いて説明する。図１に示すように、樹脂粒子１０の表面から中心に向かって５等分する。最も外側にある、表面から１／５までを形成する部分１が、表面部分である。表面部分の重量平均分子量は、この部分１の重量平均分子量である。最も内側にある、中心から１／５までを形成する部分５が、中心部分である。中心部分の重量平均分子量は、この部分５を５等分した中心の重量平均分子量である。

さらに、表面部分のゲルパーミエーションクロマトグラフ法によるチャートが二山又はショルダーを有することが好ましい。二山又はショルダーを有することは、分子量が急激に変化していることを意味する。ショルダーは変曲点により形成される。本発明において、ゲルパーミエーションクロマトグラフ法によるチャートは、日立化成工業（株）社製のカラム、ＧＬ－Ｒ４００Ｍ、を２本用いて測定する。尚、通常チャートの両すそにも変曲点が発生するが、本発明でいうショルダーにはこれらは含まれない（図３参照）。

【００３６】

さらに、本発明は、中心部分の重量平均分子量が、２００，０００～３００，０００の範囲であり、表面部分の重量平均分子量が３００，０００～４５０，０００の範囲であると共に、表面部分の重量平均分子量が中心部分の重量平均分子量に対して１．２倍以上大きいことが好ましい。

【００３７】

中心部分の分子量が２００，０００より小さい場合、成形品強度が低くなる恐れがある。また、分子量を２００，０００より小さくするためには、製造過程において、触媒の使用量を増加しなければならず好ましくない。

中心部分の分子量が３００，０００より大きい場合、発泡性が低くなる恐れがある。

また、好ましくは、中心部分の重量平均分子量は、２００，０００～２５０，０００である。好ましくは、中心から３／５を形成する部分の分子量がほぼ均一である。

【００３８】

表面部分の分子量が３００，０００より小さい場合、十分な成形品強度が得られない恐れがある。

表面部分の分子量が４５０，０００より大きい場合、発泡力が低下し熱溶融が促進せず成形品の表面仕上がりが悪くなり融着しにくくなる。

また、好ましくは、表面部分の重量平均分子量は、３５０，０００～４５０，０００である。

【００３９】

中心部分の重量平均分子量に対して表面部分の重量平均分子量（分子量比）はより好ましくは、１．５倍以上である。通常、２．２倍以下である。

【００４０】

このようなスチレン系発泡性樹脂粒子は上記の本発明の製造方法により酸素濃度を低くして製造できる。

【００４１】

また、本発明の製造方法によれば、表面部分に、従来のスチレンのラジカル重合では起こらないと考えられていたグラフト化が起こり、高分子量の枝分かれ構造を生成させることが可能となった。

このように、表面部分が枝分かれ構造を有していることは、例えば、粒子の表面から中心に向かって５等分した表面から１／５までを形成する表面部分をＧＰＣ／ＭＡＬＬＳ法により測定すると、ｌｏｇ（Ｒ．Ｍ．Ｓ半径）とｌｏｇ（ＭＷ）との相関式の傾きが０．５３以下、好ましくは０．５２以下、より好ましくは０．５０以下であることから分かる

。ここで、ＧＰＣはゲルパーミエーションクロマトグラフィーを、ＭＡＬＬＳ（Ｍｕｌｔｉ　Ａｎｇｌｅ　Ｌａｓｅｒ　Ｌｉｇｈｔ　Ｓｃａｔｔｅｒｉｎｇ）は、多角度光散乱検出器を、Ｒ．Ｍ．Ｓ（Ｒｏｏｔ　Ｍｅａｎ　Ｓｑｕａｒｅ）半径は、根平均二乗半径を、ＭＷは、絶対分子量をそれぞれ意味する。

尚、この傾きは、通常のラジカル重合（懸濁系）により得られた直鎖構造のポリスチレンでは、０．５５～０．６０である。

また、この表面部分の重量平均分子量は、上記と同様の理由により、３００，０００以上４５０，００００以下が好ましい。

【００４２】

本発明の樹脂粒子では、上述したように、表面部分における低分子量物の発生が抑制され、また、この表面部分に高分子量の枝分かれ構造を有しているため、酸素濃度を抑制しない通常の重合により製造される発泡成形品に比較し、粒子表面部分の耐熱性が向上し、外観及び機械強度の良好な発泡成形品を得ることができる。

【００４３】

尚、本発明のスチレン系発泡性樹脂粒子の平均粒子径は、通常、０．０５～２．０ｍｍである。

【００４４】

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

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

【００４５】

本発明では、スチレン系発泡性樹脂粒子の発泡性と、それから得られる成形品の強度のバランスに優れている。本発明の成形品は、食品容器、梱包材、緩衝材等に好適に使用できる。

【実施例】

【００４６】

実施例及び比較例における特性評価方法は以下の通りであった。

（１）重量平均分子量（分子量）

スチレン系発泡性樹脂粒子の分子量は粒子を発泡させて測定した。

スチレン系発泡性樹脂粒子を飽和水蒸気中で嵩倍数８０ｍｌ／ｇに発泡した。

任意の発泡粒子２～３粒を採取し、剃刀で図１に示すように粒子１を半分等間隔に５等分して、外側から、部分１，２，３，４，５を形成した。最も表面側の部分１（表面部分）についてはそのまま、最も内側の部分５（中心部分）についてはこの部分を５等分した中心を注射針で繰り抜いて取り出し、分子量を測定した。部分３（中心より３／５部分）については部分５と同じ中心を注射針で繰り抜いて取り出し、分子量を測定した。

尚、分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフ（ＧＰＣ）法により測定した。

また、表面部分について、ＧＰＣ法によるチャート（ＧＰＣチャート）を得た。そのとき、以下の装置及び条件で測定した。

測定装置：（株）日立製作所社製
溶離液：ＴＨＦ、流量：２ｍｌ／分
検出器：ＵＶ　２２０ｎｍ
カラム：日立化成工業（株）社製　ＧＬ－Ｒ４００Ｍ　２本

【００４７】

（２）発泡性

発泡性は、スチレン系発泡性樹脂粒子の揮発性成分量が７．０重量％のときの１００℃沸騰水中で３分間発泡させた際の嵩密度（発泡度）を測定した。

【００４８】

（３）曲げ強度

スチレン系発泡性樹脂粒子を、日立テクノプラント（株）製のＨＢＰ－７００発泡機を用いて発泡させて発泡ビーズを得た。さらに、この発泡ビーズを、ダイセン工業（株）製のＶＳ－５００成形機を用い、スチーム圧力を０．０８ＭＰａで成形して、５５０ｍｍ×３３５ｍｍ×１５０ｍｍの成形品を得た。

成形品の曲げ強度は、密度６０ｍｌ／ｇの発泡成形体をＪＩＳ－Ａ－９５１１に準じて測定した。

【００４９】

（４）ＧＰＣ／ＭＡＬＬＳ法による粒子表面部分のポリマー構造解析

図１に示す表面部分１を測定用試料とした。ＧＰＣ／ＭＡＬＬＳ法は、以下の装置及び条件で行い、これから、ｌｏｇ（Ｒ．Ｍ．Ｓ半径）とｌｏｇ（ＭＷ）との相関式の傾きを求めた。

カラム：Shodex、ＫＦ－８０７Ｌ×２本
カラム温度：４０℃
溶離液：ＴＨＦ
流速：１．００ｍｌ／ｍｉｎ
注入量：１００μＬ
検出器：ＲＩ及びWyatt Technology、ＤＡＷＮ ＤＳＰ-Ｆ
（レーザー波長：６３２．８nm）
多角度フィット法：Ｂｅｒｒｙ法

【００５０】

（５）外観（表面平滑率）

（３）と同様にして製造した成形品の表面部分に黒色印刷インクをローラーで薄く塗り、この表面部分を画像処理装置にかけた。表面部分の空隙には印刷インクが塗布されないことから、全塗布面積に対する黒色部分の面積を求め表面平滑率とし、外観の評価数値とした。

【００５１】

（６）重合率

重合率は、合成中の樹脂粒子を採取し、以下の装置及び条件にて測定した。

測定装置：（株）日立製作所社製
溶離液：アセトニトリル／蒸留水＝７０／３０、流量：１ｍｌ／分
検出器：ＵＶ ２３０ｎｍ
カラム：Ｉｎｅｒｔｓｉｌ ＯＤＳ－２

【００５２】

＜重合後期だけ低酸素濃度に保ってモノマーを追加する例＞

実施例１

攪拌機付属の１４リットルオートクレーブ中に、純水６０００ｇ、燐酸三カルシウム９ｇ、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ０．３ｇを入れ２３０回転／分で攪拌しながら仕込んだ。このときの水素イオン濃度は８．０であった。

続いて、スチレン５４００ｇ、ベンゾイルパーオキサイド２２．０ｇ（Ｗｅｔ７５％）、ｔ－ブチルパーオキシイソプロピルカーボネイト２．４ｇ、エチレンビスアミド３ｇを攪拌しながら仕込んだ。

仕込み完了後、重合槽内を密閉した。９０℃まで昇温し、昇温完了２時間及び３時間後、それぞれ燐酸三カルシウムを３ｇ追加した。このときの重合率はそれぞれ４０％，４６％であった。

引き続き、９０℃で２時間保温した時点で再度燐酸三カルシウム６ｇとドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ０．３ｇを追加した。このときの重合率は９５％であった。重合槽内を窒素で２００～３００ｍｌ／分の速度で１０分間置換した。このときの重合槽内における酸素濃度は３．１体積％であった。この後、スチレン６００ｇを１００℃に昇温しながら３時間かけて連続的に滴下した。

【００５３】

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

【００５４】

取り出したスラリーを洗浄、脱水、乾燥と各工程を行った後、１４メッシュ通過、２６メッシュ残で分級し、さらにジンクステアレート０．０８％、ひまし硬化油０．０５％、ジメチルシリコーン０．０２％を表面被覆しスチレン系発泡性樹脂粒子を得た。

【００５５】

得られたスチレン系発泡性樹脂粒子の分子量及び特性を測定しその結果を表１に示す。また、中心から表面に向かった分子量変化を図２に示す。

さらに、表面部分について、ＧＰＣ法によるチャート（ＧＰＣチャート）を測定した。チャートを図３（ａ）に示す。

【００５６】

実施例２

攪拌機付属の１４リットルオートクレーブ槽内に、窒素を５００～６００ｍｌ／分の速度で３０分間置換した後、純水６０００ｇ、燐酸三カルシウム９ｇ、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ０．３ｇを入れ２３０回転／分で攪拌しながら仕込んだ。このときの水素イオン濃度は８．０であった。

続いて、スチレン５４００ｇ、ベンゾイルパーオキサイド２３．６ｇ（Ｗｅｔ７５％）、ｔ－ブチルパーオキシイソプロピルカーボネイト２．４ｇ、エチレンビスアミド３ｇを攪拌しながら仕込んだ。

仕込み完了後、重合槽内を密閉し、ブロー用配管を開放した後、窒素を２００～３００ｍｌ／分の速度で流した。９０℃まで昇温し、昇温完了１．５時間及び２．５時間後、それぞれ燐酸三カルシウムを３ｇ追加した。このときの重合率はそれぞれ３９％，４６％であった。

引き続き、９０℃で２時間保温した時点で再度燐酸三カルシウム６ｇとドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ０．３ｇを追加した。このときまで、窒素は継続し流し続けており、このときの重合率は９６％であり、酸素濃度を測定したところ０．１体積％であった。酸素濃度測定後、窒素を止めブロー用配管を閉めた後、スチレン６００ｇを１００℃に昇温しながら３時間かけて連続的に滴下した。

発泡剤の含浸以降は、実施例１と同様に行った。

【００５７】

分子量及び特性を測定しその結果を表１に示す。

さらに、表面部分について、ＧＰＣ法によるチャート（ＧＰＣチャート）を測定した。チャートを図３（ｂ）に示す。

【００５８】

比較例１

スチレン系発泡性樹脂粒子（商品名Ｓ－ＨＣＭ－Ｋ、湘南積水工業（株））の分子量及び特性を測定しその結果を表１に示す。また、中心から表面に向かった分子量変化を図２に示す。

さらに、表面部分について、ＧＰＣ法によるチャート（ＧＰＣチャート）を測定した。チャートを図３（ｃ）に示す。

【００５９】

図２に示されるように、実施例１の粒子も比較例１の粒子も、中心から表面に向かって、分子量が高くなっていた。しかし、比較例１の粒子が徐々に高くなるのに対し、実施例１の粒子は、中心から３／５まではほぼ均一であまり変化しないで、表面付近で急に分子量が高くなっていた。従って、実施例１の粒子では、中心付近の分子量を低く維持した状態で表面付近の分子量が高くなっているのが分かる。

また、図３（ａ），（ｂ），（ｃ）に示されるように、実施例１，２のように急に分子量が高くなる粒子は、ＧＰＣチャートがショルダーを有していた。これらショルダーに変

曲点が存在している。ショルダーは、高分子ポリマー比率が多いため形成される。一方、比較例１のように分子量が少しずつ上がる粒子は、ＧＰＣチャートに若干の膨らみが見られるものの、変曲点が無くショルダーを形成していなかった。

【００６０】

実施例３

攪拌機付属の１４リットルオートクレーブ中に、純水６０００ｇ、燐酸三カルシウム９ｇ、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ０．３ｇを入れ２３０回転／分で攪拌しながら仕込んだ。このときの水素イオン濃度は８．０であった。

続いて、スチレン５４００ｇ、ベンゾイルパーオキサイド２０．４ｇ（Ｗｅｔ７５％）、ｔ－ブチルパーオキシイソプロピルカーボネイト２．４ｇ、エチレンビスアミド３ｇを攪拌しながら仕込んだ。

仕込み完了後、重合槽内を密閉した。９０℃まで昇温し、昇温完了２時間及び３時間後、それぞれ燐酸三カルシウムを３ｇ追加した。このときの重合率はそれぞれ３５％，４４％であった。

引き続き、９０℃で２時間保温した時点で再度燐酸三カルシウム６ｇとドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ０．３ｇを追加した。このときの重合率は９１％であり、重合槽内を窒素で２００～３００ｍｌ／分の速度で１０分間置換した後測定した酸素濃度は４．８体積％であった。この後、スチレン６００ｇを１００℃に昇温しながら３時間かけて連続的に滴下した。

発泡剤の含浸以降は、実施例１と同様に行った。

分子量及び特性を測定しその結果を表１に示す。

【００６１】

実施例４

攪拌機付属の１４リットルオートクレーブ中に、純水６０００ｇ、燐酸三カルシウム９ｇ、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ０．３ｇを入れ２３０回転／分で攪拌しながら仕込んだ。このときの水素イオン濃度は８．０であった。

続いて、スチレン５７００ｇ、ベンゾイルパーオキサイド２０．４ｇ（Ｗｅｔ７５％）、ｔ－ブチルパーオキシイソプロピルカーボネイト２．４ｇ、エチレンビスアミド３ｇを攪拌しながら仕込んだ。

仕込み完了後、重合槽内を密閉した。９０℃まで昇温し、昇温完了２時間及び３時間後、それぞれ燐酸三カルシウムを３ｇ追加した。このときの重合率はそれぞれ３５％，４４％であった。

引き続き、９０℃で２時間保温した時点で再度燐酸三カルシウム６ｇとドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ０．３ｇを追加した。このときの重合率は、９０％であり、重合槽内を窒素で２００～３００ｍｌ／分の速度で１０分間置換した後測定した酸素濃度は４．５体積％であった。この後、スチレン３００ｇを１００℃に昇温しながら１．５時間かけて連続的に滴下した。

発泡剤の含浸以降は、実施例１と同様に行った。

分子量及び特性を測定しその結果を表１に示す。

【００６２】

実施例５

攪拌機付属の１４リットルオートクレーブ中に、純水６０００ｇ、燐酸三カルシウム９ｇ、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ０．３ｇを入れ２３０回転／分で攪拌しながら仕込んだ。このときの水素イオン濃度は８．０であった。

続いて、スチレン５４００ｇ、ベンゾイルパーオキサイド２０．０ｇ（Ｗｅｔ７５％）、ｔ－ブチルパーオキシイソプロピルカーボネイト２．４ｇ、エチレンビスアミド３ｇを攪拌しながら仕込んだ。仕込み完了後、重合槽内を密閉した。９０℃まで昇温し、昇温完了２時間及び３時間後、それぞれ燐酸三カルシウムを３ｇ追加した。このときの重合率はそれぞれ３４％，４３％であった。

引き続き、９０℃で２時間保温した時点で再度燐酸三カルシウム６ｇとドデシルベンゼ

ンスルホン酸ソーダ０．３ｇを追加した。このときの重合率は、９０％であり、重合槽内を窒素で２００～３００ｍｌ／分の速度で１０分間置換した後測定した酸素濃度は４．０体積％であった。この後、スチレン６００ｇを１００℃に昇温しながら３時間かけて連続的に滴下した。

発泡剤の含浸以降は、実施例１と同様に行った。

分子量及び特性を測定しその結果を表１に示す。

【００６３】

実施例６

攪拌機付属の１４リットルオートクレーブ中に、純水６０００ｇ、燐酸三カルシウム９ｇ、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ０．３ｇを入れ２３０回転／分で攪拌しながら仕込んだ。このときの水素イオン濃度は８．０であった。

続いてスチレン５４００ｇ、ベンゾイルパーオキサイド２２．４ｇ（Ｗｅｔ７５％）、ｔ－ブチルパーオキシイソプロピルカーボネイト２．４ｇ、エチレンビスアミド３ｇを攪拌しながら仕込んだ。仕込み完了後、重合糟内を密閉した。９０℃まで昇温し、昇温完了後２時間及び２．５時間後、それぞれ燐酸三カルシウムを３ｇ追加した。このときの重合率はそれぞれ３８％，４３％であった。

引き続き、９０℃で０．５時間保温した時点で再度燐酸三カルシウム６ｇとドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ０．３ｇを追加した。このときの重合率は、６１％であり、重合槽内を窒素で２００～３００ｍｌ／分の速度で１０分間置換した後測定した酸素濃度は４．１体積％であった。この後、スチレン６００ｇを１００℃に昇温しながら５時間かけて連続的に滴下した。

発泡剤の含浸以降は、実施例１と同様に行った。

分子量及び特性を測定しその結果を表１に示す。

【００６４】

実施例７

攪拌機付属の１４リットルオートクレーブ中に、純水６０００ｇ、燐酸三カルシウム９ｇ、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ０．３ｇを入れ２３０回転／分で攪拌しながら仕込んだ。このときの水素イオン濃度は８．０であった。

続いて、スチレン４２００ｇ、ベンゾイルパーオキサイド２１．７ｇ（Ｗｅｔ７５％）、ｔ－ブチルパーオキシイソプロピルカーボネイト２．４ｇ、エチレンビスアミド３ｇを攪拌しながら仕込んだ。仕込み完了後、重合糟内を密閉した。９０℃まで昇温し、昇温完了後１．５時間及び２時間後、それぞれ燐酸三カルシウムを３ｇ追加した。このときの重合率はそれぞれ３５％，４０％であった。

引き続き、９０℃で１．５時間保温した時点で再度燐酸三カルシウム６ｇとドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ０．３ｇを追加した。このときの重合率は、９６％であり、重合槽内を窒素で２００～３００ｍｌ／分の速度で１０分間置換した後測定した酸素濃度は３．８体積％であった。この後、スチレン１８００ｇを１００℃に昇温しながら６時間かけて連続的に滴下した。

発泡剤の含浸以降は、実施例１と同様に行った。

分子量及び特性を測定しその結果を表１に示す。

【００６５】

実施例８

攪拌機付属の１４リットルオートクレーブ中に、純水６０００ｇ、燐酸三カルシウム９ｇ、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ０．３ｇを入れ２３０回転／分で攪拌しながら仕込んだ。このときの水素イオン濃度は８．０であった。

続いてスチレン５４００ｇ、ベンゾイルパーオキサイド２２．４ｇ（Ｗｅｔ７５％）、ｔ－ブチルパーオキシイソプロピルカーボネイト２．４ｇ、エチレンビスアミド３ｇを攪拌しながら仕込んだ。仕込み完了後、重合糟内を密閉した。９０℃まで昇温し、昇温完了後２時間及び２．５時間後、それぞれ燐酸三カルシウムを３ｇ追加した。このときの重合率はそれぞれ３８％，４３％であった。

引き続き、９０℃で０．５時間保温した時点で再度燐酸三カルシウム６ｇとドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ０．３ｇを追加した。このときの重合率は、６１％であり、重合槽内を窒素で２００～３００ｍｌ／分の速度で１０分間置換した後測定した酸素濃度は６．５体積％であった。この後、スチレン６００ｇを１００℃に昇温しながら５時間かけて連続的に滴下した。

発泡剤の含浸以降は、実施例１と同様に行った。

分子量及び特性を測定しその結果を表１に示す。

【００６６】

実施例９

（再生スチレン系樹脂粒子からなる核の製造）

発泡スチレン系樹脂成形品（日立化成工業（株）製ハイビーズＳＳＢ－ＨＸより得られた成形品）を２２０℃の熱風で収縮させ、見かけ比重０．８、大きさ５００ｍｍ×４００ｍｍ×１００ｍｍ及び重さ約１６ｋｇの収縮物を得た。この収縮物を１０ｍｍのスクリーンをとりつけた粉砕機（ＺＡ－５６０型粉砕機、株式会社ホーライ商品名）で粗粉砕した。このとき得られた粗粉砕物の最大長さは、おおよそ１０ｍｍ、嵩比重０．６５であった。次いで、ヘンシェルミキサー（三井三池化工製、ＦＭ１０Ｂ）にこの粗粉砕物２０００ｇ及び平均粒子径が１０μｍのタルク（林化成製、ミクロホワイト＃５０００）２０ｇ及びエチレンビスステアリルアミド０．６ｇを入れ、２０００ｒｐｍで２分間混合した。このタルク及びエチレンビスステアリルアミドで被覆された粗粉砕物をベント付き３０ｍｍ押出機（Ｔ型ダイス、シート幅３００ｍｍ、シート肉圧１ｍｍ１ｍｍ）を用いて押出速度とほぼ同じ速度でシートを引きながら溶融押出した。さらに、冷却固化前に、押出方向に対し水平に、１ｍｍ間隔、深さ０．５ｍｍのスリットをロールで設け、冷却固化後、切断機で約１０～１５ｃｍに切断した。引き続き、得られたシート状スチレン系樹脂の切断片を、２ｍｍのスクリーンをとりつけた粉砕機（ＶＭ－１６型粉砕機、株式会社オリエント商品名）で細粉砕した。細粉砕物を、０．６～１．２ｍｍの範囲に篩で分級し再生スチレン系樹脂粒子とした。

この再生スチレン系樹脂粒子の重量平均分子量は１６．９万、比重は０．９１であった。

【００６７】

（再生発泡性スチレン系樹脂粒子の製造）

５リットルの耐圧撹拌容器に脱イオン水１９００ｇ、再生スチレン系樹脂粒子（核）１１００ｇ、リン酸三カルシウム１２．０ｇ、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム０．０９ｇを仕込み、撹拌しながら７５℃に昇温した。

次いで、単量体分散容器に脱イオン水４００ｇとポリビニルアルコール１．３ｇを入れ混合し、これにｔ－ブチルパーオキサイド０．２ｇ、ベンゾイルパーオキサイド３．９ｇ（Ｗｅｔ％）を溶解したスチレン単量体２００ｇを加え、ホモミキサー（特殊機化工業製）を用いて５８００ｒｐｍで１２０秒撹拌しスチレン単量体を微細（単量体油滴の平均径１０～１００μｍ）に分散させた。このスチレン単量体分散液を容器内に３０分かけて添加し、その後６０分保温したのち、９０℃に昇温した。

その後、スチレン単量体９００ｇを連続的に５時間かけて等速度（３．０ｇ／分）で添加した。この際、耐圧撹拌容器内を窒素パージし酸素濃度を０．５～１体積％に保った。このときのスチレン単量体含有率は１０％（重合率９０％）であった。

次いで、リン酸三カルシウム２．２ｇ、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム０．０５ｇを添加した後、１１５℃に昇温し、２時間保温した。ついで、１００℃まで冷却し、発泡剤としてブタン（ｉ／ｎ比＝４／６、重量比以下同じ）１８０ｇを２回に分けて圧入し、１０時間保持して発泡剤の含浸を行った。

室温まで冷却後、発泡剤が含浸された再生発泡性スチレン系樹脂粒子を取り出し、脱水乾燥した。

次いでこの樹脂粒子を目開き０．６ｍｍ～１．７ｍｍの篩で分級し、得られた樹脂粒子に対しステアリン酸亜鉛０．１重量％、硬化ひまし油０．１重量％を加え表面被覆し再生

発泡性スチレン系樹脂粒子を得た。
分子量及び特性を測定しその結果を表１に示す。
得られた再生発泡性スチレン系樹脂粒子を、５０ｍｌ／ｇに予備発泡し、約１８時間熟成後、ダイセン工業製発泡スチレン系樹脂成型機ＶＳ－３００を用い、成形圧力０．０８ＭＰａで成形し、５５０ｍｍ×３３５ｍｍ×１５０ｍｍの成形品を得た。
【００６８】
比較例２
攪拌機付属の１４リットルオートクレーブ中に、純水６０００ｇ、燐酸三カルシウム９ｇ、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ０．３ｇを入れ２３０回転／分で攪拌しながら仕込んだ。このときの水素イオン濃度は８．０であった。
続いて、スチレン６０００ｇ、ベンゾイルパーオキサイド２０．８ｇ（Ｗｅｔ７５％）、ｔ－ブチルパーオキシイソプロピルカーボネイト２．４ｇ、エチレンビスアミド３ｇを攪拌しながら仕込んだ。
仕込み完了後、重合糟内を密閉した。９０℃まで昇温し、昇温完了後２時間及び３時間後、それぞれ燐酸三カルシウムを３ｇ追加した。このときの重合率はそれぞれ３８％，４４％であった。
引き続き、９０℃で２．５時間保温し時点で再度燐酸三カルシウム６ｇとドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ０．３ｇを追加した。このときの重合率は９５％であり、酸素濃度は１８．７体積％であった。この後、１００℃に１時間かけて昇温した。
発泡剤の含浸以降は、実施例１と同様に行った。
分子量及び特性を測定しその結果を表１に示す。
【００６９】
比較例３
攪拌機付属の１４リットルオートクレーブ中に、純水６０００ｇ、燐酸三カルシウム９ｇ、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ０．３ｇを入れ２３０回転／分で攪拌しながら仕込んだ。このときの水素イオン濃度は８．０であった。
続いて、スチレン５７００ｇ、ベンゾイルパーオキサイド２４．８ｇ（Ｗｅｔ７５％）、ｔ－ブチルパーオキシイソプロピルカーボネイト２．４ｇ、エチレンビスアミド３ｇを攪拌しながら仕込んだ。仕込み完了後、重合槽内を密閉した。９０℃まで昇温し、昇温完了１時間及び２時間後、それぞれ燐酸三カルシウムを３ｇ追加した。このときの重合率はそれぞれ３９％，４８％であった。
引き続き、９０℃で２時間保温した時点で再度燐酸三カルシウム６ｇとドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ０．３ｇを追加した。このときの重合率は、９８％であり、測定した酸素濃度は１９．０体積％であった。この後、スチレン３００ｇを１００℃に昇温しながら１．５時間かけて連続的に滴下した。
発泡剤の含浸以降は、実施例１と同様に行った。
分子量及び特性を測定しその結果を表１に示す。
【００７０】

【表１】

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	比較例1	比較例2	比較例3
重合条件	重合率(重量%)	95	96	91	90	90	61	96	61	90	−	−	98
	反応槽内の酸素濃度(体積%)	3.1	0.1	4.8	4.5	4.0	4.1	3.8	6.5	0.5〜1	−	18.7	19.0
	追加するスチレン単量体の量(重量%)	10	10	10	5	10	10	30	10	50	−	0	5
評価結果	中心部分の重量平均分子量($\times 10^4$)	22.5	20.2	29.5	25.0	31.0	27.2	24.5	25.0	26.1	23.2	29.5	18.7
	中心より3/5部分の重量平均分子量($\times 10^4$)	22.8	20.5	29.6	25.1	31.3	27.3	24.5	25.1	28.3	26.5	29.3	18.9
	表面部分の重量平均分子量($\times 10^4$)	34.6	43.8	35.7	30.5	37.8	35.6	37.1	29.8	47.1	33.6	29.7	22.8
	(表面部分／中心部分)の分子量の倍率	1.54	2.17	1.21	1.22	1.22	1.31	1.51	1.19	1.80	1.45	1.01	1.22
	発泡性(ml／g)	70	72	67	70	64	68	69	70	60	70	67	78
	成形品曲げ強度(MPa)	0.300	0.295	0.305	0.295	0.310	0.305	0.305	0.290	0.32	0.295	0.285	0.255
	log(R.M.S半径)とlog(MW)との相関式の傾き	−	0.47	0.49	0.52	−	−	0.49	−	0.49	−	0.56	0.58
	外観(表面平滑率)(%)	−	93	90	88	−	−	89	−	95	−	85	82

【００７１】

10 20 30 40 50

＜重合開始から重合後期まで低酸素濃度に保ってモノマーを追加する例＞
実施例１０
攪拌機付属の１４リットルオートクレーブ中に、純水６０００ｇ、燐酸三カルシウム９ｇ、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ０．３ｇを入れ２３０回転／分で攪拌しながら仕込んだ。このときの水素イオン濃度は８．０であった。
続いて、スチレン５４００ｇ、ベンゾイルパーオキサイド２２．４ｇ（Ｗｅｔ７５％）、ｔ－ブチルパーオキシイソプロピルカーボネイト２．４ｇ、エチレンビスアミド３ｇを攪拌しながら仕込んだ。
仕込み完了後、重合槽内を密閉し、ブロー配管を開け、窒素置換を行った。このときの酸素濃度は１２体積％であった。窒素置換終了後ブロー配管を閉め密閉状態としたのち、９０℃まで昇温し、昇温完了後２時間及び３時間後、それぞれ燐酸三カルシウムを３ｇ追加した。このときの重合率はそれぞれ４０％，４９％であった。
引き続き、９０℃で２．５時間保温し重合率９５％まで進んだ時点で燐酸三カルシウム６ｇとドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ０．３ｇを追加した。このときの酸素濃度は３．１体積％であった。この後、スチレン６００ｇを１００℃に昇温しながら３時間かけて連続的に滴下した。
引き続き、シクロヘキサン９０ｇ、さらに１時間後に、ブタン（イソブタン／ノルマルブタン比＝４／６）４２０ｇを１時間で圧入し、さらに４時間保温した。その後、室温まで冷却しオートクレーブより取り出した。
取り出したスラリーを洗浄、脱水、乾燥と各工程を行った後、１４メッシュ通過、２６メッシュ残で分級し、さらにジンクステアレート０．０８％、ひまし硬化油０．０５％、ジメチルシリコーン０．０２％を表面被覆しスチレン系発泡性樹脂粒子を得た。
得られたスチレン系発泡性樹脂粒子の分子量及び特性を測定しその結果を表２に示す。また、中心から表面に向かった分子量変化を図６に示す。
【００７２】
実施例１１
攪拌機付属の１４リットルオートクレーブ中を、窒素で置換した後、純水６０００ｇ、燐酸三カルシウム９ｇ、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ０．３ｇを入れ２３０回転／分で攪拌しながら仕込んだ。このときの水素イオン濃度は８．０であった。
続いて、スチレン５４００ｇ、ベンゾイルパーオキサイド２２．４ｇ（Ｗｅｔ７５％）、ｔ－ブチルパーオキシイソプロピルカーボネイト２．４ｇ、エチレンビスアミド３ｇを攪拌しながら仕込んだ。
仕込み完了後、重合槽内を密閉し、ブロー配管を開け、再度窒素置換を行った。このとき酸素濃度計を用い測定した酸素濃度は５．４体積％であった。９０℃まで昇温し、昇温完了後２時間及び３時間後、それぞれ燐酸三カルシウムを３ｇ追加した。このときの重合率はそれぞれ４０％，４９％であった。
引き続き、９０℃で２．５時間保温し重合率９５％まで進んだ時点で燐酸三カルシウム６ｇとドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ０．３ｇを追加した。このときの酸素濃度は４．８体積％であった。この後、スチレン６００ｇを１００℃に昇温しながら３時間かけて連続的に滴下した。
発泡剤の添加量や含浸時間温度以降、得られたスチレン系発泡性樹脂粒子の処理及び表面処理を含め、実施例１０同様に行った。
分子量及び特性を測定しその結果を表２に示す。
【００７３】
実施例１２
攪拌機付属の１４リットルオートクレーブ中に、純水６０００ｇ、燐酸三カルシウム９ｇ、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ０．３ｇを入れ２３０回転／分で攪拌しながら仕込んだ。このときの水素イオン濃度は８．０であった。
続いて、スチレン５４００ｇ、ベンゾイルパーオキサイド２２．４ｇ（Ｗｅｔ７５％）、ｔ－ブチルパーオキシイソプロピルカーボネイト２．４ｇ、エチレンビスアミド３ｇを

攪拌しながら仕込んだ。

仕込み完了後、重合槽内を密閉し、ブロー配管を開け、窒素置換を行った。このときの酸素濃度は１１体積％であった。窒素置換終了後ブロー配管を閉め密閉状態としたのち、９０℃まで昇温し、昇温完了後２時間及び３時間後、それぞれ燐酸三カルシウムを３ｇ追加した。このときの重合率はそれぞれ４０％，４９％であった。

引き続き、９０℃で２．５時間保温し重合率９５％まで進んだ時点で燐酸三カルシウム６ｇとドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ０．３ｇを追加した。このときの酸素濃度は５体積％であった。この後、窒素置換を実施し酸素濃度を０．５体積％まで減少させた後、スチレン６００ｇを１００℃に昇温しながら３時間かけて連続的に滴下した。

発泡剤の添加量や含浸時間温度以降、得られたスチレン系発泡性樹脂粒子の処理及び表面処理を含め、実施例１０同様に行った。

分子量及び特性を測定しその結果を表２に示す。

【００７４】

【表２】

		実施例10	実施例11	実施例12
反応槽内への窒素等置換時期		重合開始前	重合開始前	モノマ追加前
反応槽内への酸素濃度	重合初期(体積%)	12.0	5.4	11.0
	重合後期(体積%)	3.1	4.8	0.5
重量平均分子量	粒子全体 (A)	293,000	295,000	300,000
	中心から1／5部分	225,000	230,000	224,000
	中心から3／5部分	228,000	232,000	225,000
	表面から1／5部分の6／6	339,000	346,000	351,000
	表面から1／5部分の5／6	340,000		
	表面から1／5部分の4／6	347,000		
	表面から1／5部分の3／6	358,000		
	表面から1／5部分の2／6	373,000	352,000	372,000
	表面から1／5部分の1／6 (B)	357,000	340,000	366,000
(B)／(A)×100%		122	115	122
発泡性 (ml／g)		70	70	70
成形品曲げ強度(MPa)		0.295	0.295	0.300

【図面の簡単な説明】

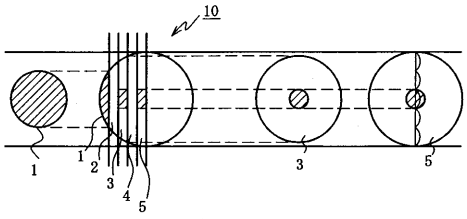
【００７５】

【図１】本発明の表面部分と中心部分、さらに、これらの分子量の測定方法を説明するための図である。

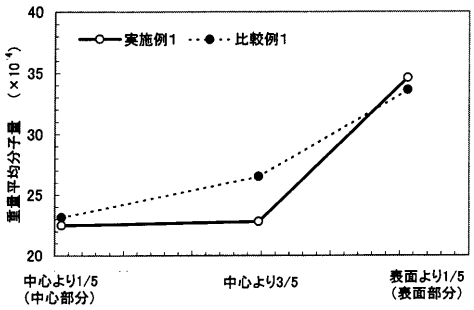
【図２】実施例１及び比較例１の中心から表面までの分子量変化を示すグラフである。

【図３】実施例１，２及び比較例１のＧＰＣチャートである。

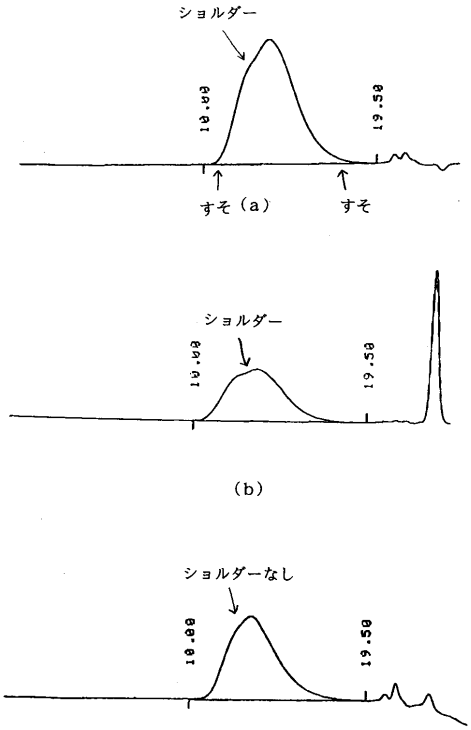
【図１】


10
1
1
2
3
4
5
3
5

【図２】


40
35
30
25
20
実施例1
比較例1
重量平均分子量 (×10⁴)
中心より1/5
(中心部分)
中心より3/5
表面より1/5
(表面部分)

【図３】


ショルダー
18.00
19.50
すそ（a）
すそ
ショルダー
18.00
19.50
(b)
ショルダーなし
18.00
19.50
(c)

フロントページの続き

(72)発明者 国見 誠
千葉県市原市五井南海岸１４番地 日立化成工業株式会社五井事業所内
(72)発明者 中岫 弘
千葉県市原市五井南海岸１４番地 日立化成工業株式会社五井事業所内
(72)発明者 秋間 敏夫
千葉県市原市五井南海岸１４番地 日立化成工業株式会社五井事業所内

Ｆターム(参考) 4F074 AA32 AA32L AB01 BA37 BA38 BA95 CA33 CA34 CA49