

(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2004-238433

(P2004-238433A)

(43) 公開日 平成16年8月26日(2004.8.26)

(51) Int.Cl.⁷

C08J 9/14

C08K 5/10

C08L 25/04

F I

C08J 9/14

C E T

C08K 5/10

C08L 25/04

テーマコード (参考)

4 F O 7 4

4 J O O 2

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2003-26966 (P2003-26966)

(22) 出願日 平成15年2月4日(2003.2.4)

(71) 出願人 000002440

積水化成成品工業株式会社

大阪市北区西天満二丁目4番4号

(74) 代理人 100106909

弁理士 棚井 澄雄

(74) 代理人 100064908

弁理士 志賀 正武

(74) 代理人 100101465

弁理士 青山 正和

(74) 代理人 100094400

弁理士 鈴木 三義

(74) 代理人 100106057

弁理士 柳井 則子

(72) 発明者 小林 敏朗

奈良県奈良市中山町西1丁目868-50

最終頁に続く

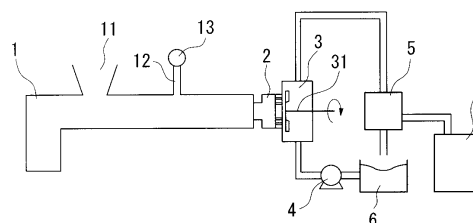
(54) 【発明の名称】 スチレン-オレフィン混合樹脂発泡性粒子とその製造方法及びスチレン-オレフィン混合樹脂発泡成形体

(57) 【要約】

【課題】発泡剤の逸散が少なく、製造後の保管、輸送が容易で、高度に発泡させることができ、かつ耐衝撃性や緩衝性に優れた発泡体を製造可能なスチレン-オレフィン混合樹脂発泡性粒子とその製造方法及び発泡成形体の提供。

【解決手段】本発明は、50～90質量%のスチレン系樹脂と10～50質量%のオレフィン系樹脂との混合樹脂100質量部と、0～15質量部のスチレン系エラストマーとを含む樹脂組成物と、発泡剤とを含む発泡性粒子であって、常圧、雰囲気温度18℃の条件下で3日間放置後の発泡性粒子中に含まれる発泡剤量が2質量%以上であることを特徴とするスチレン-オレフィン混合樹脂発泡性粒子を提供する。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

50～90質量%のスチレン系樹脂と10～50質量%のオレフィン系樹脂との混合樹脂100質量部と、0～15質量部のスチレン系エラストマーとを含む樹脂組成物と、揮発性発泡剤とを含む発泡性粒子であって、
常圧、雰囲気温度18℃の条件下で3日間放置後の発泡性粒子中に含まれる揮発性発泡剤量が2質量%以上であることを特徴とするスチレンーオレフィン混合樹脂発泡性粒子。

【請求項 2】

オレフィン系樹脂が、密度が0.900～0.935 g/cm³のポリエチレン系樹脂である請求項1に記載のスチレンーオレフィン混合樹脂発泡性粒子。

10

【請求項 3】

スチレン系エラストマーが、水素添加されたスチレン系モノマーと共役ジエンの共重合体である請求項1または2に記載のスチレンーエチレン混合樹脂発泡性粒子。

【請求項 4】

揮発性発泡剤が、少なくとも50質量%以上のイソペンタンを含むことを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のスチレンーオレフィン混合樹脂発泡性粒子。

【請求項 5】

粒子中に高級脂肪酸とアルコールとの部分エステルを含む請求項1～4のいずれかに記載のスチレンーオレフィン混合樹脂発泡性粒子。

【請求項 6】

50～90質量%のスチレン系樹脂と10～50質量%のオレフィン系樹脂との混合樹脂100質量部と、スチレン系エラストマー0～15質量部と、高級脂肪酸とアルコールとの部分エステル0～3質量部とを押し出し機に供給し加熱溶解させて樹脂組成物とし、該押し出し機途中より沸点が20～60℃の揮発性発泡剤を樹脂組成物100質量部に対して3～15質量部圧入した後、発泡剤含有溶解樹脂を多孔ダイから液体中に押し出し、押し出しと同時に液体中で樹脂を切断し、発泡性粒子を得ることを特徴とするスチレンーオレフィン混合樹脂発泡性粒子の製造方法。

20

【請求項 7】

混合樹脂を押し出し、切断する部位に存在する液体が、15～60℃の範囲でかつダイ流入時の樹脂温度より100～200℃低く調温された水であることを特徴とする請求項6記載のスチレンーオレフィン混合樹脂発泡性粒子の製造方法。

30

【請求項 8】

請求項1～5のいずれかに記載のスチレンーオレフィン混合樹脂発泡性粒子を発泡成形してなる密度0.014～0.2 g/cm³のスチレンーオレフィン混合樹脂発泡成形体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、スチレン系樹脂とオレフィン系樹脂の混合樹脂からなる発泡性粒子およびその製造方法、またその発泡性粒子から得られる発泡成形体に関し、詳しくはスチレン系樹脂の剛性とオレフィン系樹脂の優れた弾性を兼ね備え、常圧、常温下、ある程度の期間放置しても揮発性発泡剤を保持することができるスチレンーオレフィン混合樹脂発泡性粒子に関するもので、本発明の発泡性粒子は型物成形して工業製品の緩衝包装材、あるいは自動車の構造部材、エネルギー吸収材、または住宅分野、レジャー分野等に広く用いることができる。

40

【0002】

【従来の技術】

スチレン系樹脂の発泡成形体は、軽量でありかつ剛性も高く、また断熱性にも優れるため、住宅用断熱や包装用緩衝材などに広く使用されている。

スチレン系樹脂を発泡させて発泡成形体とするには幾つかの方法があるが、その中の一つに発泡性ビーズを用いる方法がある。この方法は、まずスチレン系樹脂の粒子を材料とし

50

、この粒子に揮発性発泡剤を含浸させて発泡性粒子とし、次いでこの発泡性粒子に水蒸気を接触させて、粒子を加熱し発泡させて予備発泡粒子を作り、その後この予備発泡粒子を金型内に充填し、金型内へ水蒸気を吹き込んで、粒子をさらに発泡させるとともに互いに融着させて、成形体とするものである。

【0003】

しかし、スチレン系樹脂からなる発泡成形体は、樹脂の特徴から衝撃に対して脆く、また油、溶剤に対して弱いという欠点を有している。

そのようなスチレン系樹脂の欠点を克服するものとして、エチレン系樹脂からなる発泡体やプロピレン系樹脂からなる発泡体またはエチレンとスチレンの重合体からなる発泡体（例えば、特許文献1参照。）が提案されている。

10

【0004】

しかし、ポリエチレンやポリプロピレンなどのオレフィン系樹脂からなる樹脂粒子は、含浸せしめた揮発性発泡剤が逸散しやすく、発泡性粒子を製造した後、速やかに予備発泡して発泡粒子とする必要があり、または発泡性粒子を加圧容器内に保存する必要があった。それに比較し、スチレン系樹脂は揮発性発泡剤の保持性が良いので、該発泡剤を含浸せしめた後、未発泡粒子及び予備発泡粒子を問わず長時間放置した後でも十分な発泡力が保持される。従って、オレフィン系樹脂からなる発泡性粒子はスチレン系樹脂からなる発泡性粒子に比べ、保管及び輸送に際して不利な面があった。

【0005】

また、スチレンとエチレンの重合体からなる発泡体は、上述したオレフィン系樹脂単独品に比べれば、発泡剤の保持は良いものの、やはり、常温、常圧にて放置すれば短時間で揮発性発泡剤は逸散してしまい短時間で成形体を製造する必要があり、保管状態や揮発性発泡剤の量を調整する必要があった。このような課題を解決するためにスチレンーオレフィン共重合樹脂を基材樹脂とし、その基材樹脂と相溶性があり常圧下250℃以上の沸点を有しかつ常温で液状の物質が基材樹脂に対し0.2～7質量部含浸させた発泡性粒子が提案されている（例えば、特許文献2参照。）。

20

この発泡粒子はある程度、揮発性発泡剤の保持性は向上するものの、その保持性は未だ不十分であった。

【0006】

また、スチレン系樹脂とオレフィン系樹脂を予め押出機になどの混練機にて熔融ブレンドし、揮発性発泡剤を含浸させ、発泡させた発泡成形体も幾つか提案されている。

30

一つは、オレフィン系樹脂を全樹脂量に対して1～15質量%含有するビニル芳香族重合体原料を熱溶解したペレットに発泡剤を含浸発泡させた発泡体の製造方法が提案されている（例えば、特許文献3参照。）。

もう一つは、スチレン系樹脂とエチレン系樹脂とスチレンーイソプレンースチレンブロックからなる特定のトリブロック共重合体からなる樹脂組成物を発泡させて得られる発泡体が提案されている（例えば、特許文献4参照。）。

【0007】

前者は実質的に発泡体の気泡径を調整するためにオレフィン系樹脂を混合するものであり、実質的にオレフィン系樹脂は5質量%程度であり、スチレン系樹脂発泡体の物性を大きく変化させるものではない。また、後者は一定ガス量を含浸した後、5～60倍発泡の範囲で発泡体を得られるかどうかという評価のみで、揮発性発泡剤の保持性については言及されておらず、また、本発明者らがこの請求範囲内で揮発性発泡剤の保持性を評価した結果、揮発性発泡剤の減少が確認された。

40

【0008】

その他、発泡剤保持性の良いオレフィン系樹脂発泡性粒子の製造方法として、プロピレン重合体に発泡剤を加えて押出し、実質的に発泡が起こらない温度および圧力の条件下でペレット化し450g/Lを超える嵩密度を有する発泡性プロピレン重合体粒子を製造することが提案されている（例えば、特許文献5参照。）。しかしながら、この発泡性粒子は、保存中に粒子中から揮発性発泡剤が逸散し易く、製造後大気中で1時間貯蔵後の発泡性

50

粒子を発泡させても、発泡粒子の嵩密度が237～280 g/Lと大きく、十分な緩衝性を有した発泡体とは成り得なかった。

【0009】

【特許文献1】

特開昭48-101457号公報

【特許文献2】

特開昭57-111330号公報

【特許文献3】

特公昭47-26097号公報

【特許文献4】

特開平06-49256号公報

【特許文献5】

特開2001-240678号公報

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

上述した通り、従来のスチレン-オレフィン混合樹脂からなる発泡性粒子は、冷凍保管もしくは密閉容器中での加圧保管等をしない限りは、粒子中からの揮発性発泡剤の逸散を防止することができなかった。一般に、良好な発泡成形体を得るには、発泡性粒子中には少なくとも2質量%以上の揮発性発泡剤を含有していることが必要であるが、従来のスチレン-オレフィン混合樹脂からなる発泡性粒子は、常温、常圧下で1～2日間放置すると大部分の揮発性発泡剤は粒子中から逸散してしまい、その後に発泡成形しても良好な発泡成形体は得られなかった。また、オレフィン系樹脂の組成比率が高い場合には、たとえ発泡性粒子中にある程度の揮発性発泡剤を含んでいても、加熱発泡時に揮発性発泡剤が逸散してしまい、高度に発泡させることが困難であった。

【0011】

本発明は上記事情に鑑みてなされたもので、常圧、室温下においても揮発性発泡剤の逸散が少なく、製造後の保管、輸送が容易で、高度に発泡させることができ、かつスチレン樹脂製発泡体よりも耐衝撃性や緩衝性に優れた発泡体を製造可能なスチレン-オレフィン混合樹脂発泡性粒子とその製造方法及びスチレン-オレフィン混合樹脂発泡成形体の提供を目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するため、本発明は、50～90質量%のスチレン系樹脂と10～50質量%のオレフィン系樹脂との混合樹脂100質量部と、0～15質量部のスチレン系エラストマーとを含む樹脂組成物と、揮発性発泡剤とを含む発泡性粒子であって、常圧、雰囲気温度18℃の条件下で3日間放置後の発泡性粒子中に含まれる揮発性発泡剤量が2質量%以上であることを特徴とするスチレン-オレフィン混合樹脂発泡性粒子を提供する。

本発明のスチレン-オレフィン混合樹脂発泡性粒子において、オレフィン系樹脂は、密度が0.900～0.935 g/cm³のポリエチレン系樹脂であることが好ましい。

また、スチレン系エラストマーは、水素添加されたスチレン系モノマーと共役ジエンの重合体であることが好ましい。

さらに、揮発性発泡剤は、少なくとも50質量%以上のイソペンタンを含むことが好ましい。

また、粒子中に高級脂肪酸とアルコールとの部分エステルを含むことが好ましい。

また本発明は、50～90質量%のスチレン系樹脂と10～50質量%のオレフィン系樹脂との混合樹脂100質量部と、スチレン系エラストマー0～15質量部と、高級脂肪酸とアルコールとの部分エステル0～3質量部とを押出機に供給し加熱溶融させて樹脂組成物とし、該押出機途中より沸点が20～60℃の揮発性発泡剤を樹脂組成物100質量部に対して3～15質量部圧入した後、発泡剤含有溶融樹脂を多孔ダイから液体中に押し出し、押し出しと同時に液体中で樹脂を切断し、発泡性粒子を得ることを特徴とするスチレン-

10

20

30

40

50

オレフィン混合樹脂発泡性粒子の製造方法を提供する。

本発明の方法において、混合樹脂を押出、切断する部位に存在する液体が、 $15 \sim 60^{\circ}\text{C}$ の範囲でかつダイ流入時の樹脂温度より $100 \sim 200^{\circ}\text{C}$ 低く調温された水であることが好ましい。

さらに本発明は、上記発泡性粒子を発泡成形してなる密度 $0.014 \sim 0.2 \text{ g/cm}^3$ のスチレン-オレフィン混合樹脂発泡成形体を提供する。

【0013】

【発明の実施の形態】

本発明のスチレン-オレフィン混合樹脂発泡性粒子（以下、発泡性粒子と略記する）は、必須成分としてスチレン系樹脂、オレフィン系樹脂及び揮発性発泡剤（以下、発泡剤と略記する）を含み、さらに、好ましくはスチレン系エラストマー及び発泡剤逸散防止剤として高級脂肪酸とアルコールとの部分エステルとを含む。本発明の発泡性粒子は、発泡剤の保持性に優れており、製造後、常圧、雰囲気温度 18°C の条件下で3日間放置後の発泡性粒子中に含まれる発泡剤量が2質量%以上であることを特徴とする。発泡性粒子中に含まれる発泡剤量が2質量%を下回ると、発泡性粒子の発泡性が不十分となり、有用な発泡成形体を得られないばかりでなく、発泡剤の保持性が優れた発泡性粒子とはいいいがたい。好ましくは $3 \sim 10$ 質量%であり、 10 質量%を超えても発泡性の更なる上昇は見込めない可能性がある。特に好ましくは $3 \sim 6$ 質量%である。

【0014】

本発明の発泡性粒子の必須成分であるスチレン系樹脂としては、スチレンの単独重合体（ホモポリマー）の他、スチレンとアクリロニトリル、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、無水マレイン酸などとの共重合体やポリスチレンにジエン系ゴムエラストマーを混合したりジエン系ゴムエラストマーにスチレン系モノマーをグラフト重合することなどにより得られる耐衝撃性ポリスチレンなどが使用できる。これらのスチレン系樹脂は1種または2種以上混合して使用できる。この中でも特に好ましいのはスチレンの単独重合体である。

【0015】

本発明の発泡性粒子の必須成分であるオレフィン系樹脂としては、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂などが挙げられ、例えば低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレンなどのポリエチレン、エチレン-ブテン共重合体、エチレン-ヘキセン共重合体、エチレン-オクテン共重合体、エチレン-エチレンと α -オレフィンとのコポリマー、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-メタクリル酸共重合体、エチレン-メタクリル酸エチル共重合体、アイオノマーなどエチレンと極性モノマーとのコポリマー、プロピレン単独重合体、プロピレンと α -オレフィンとのランダム共重合体、プロピレン単独重合体のマトリックス中に約20%までのエチレン-プロピレングム（EPR）を含むインパクト共重合体（ブロック共重合体ともいう）、ポリブテン-1などが挙げられる。これらのオレフィン系樹脂は1種または2種以上混合して使用できる。この中でもポリエチレン系樹脂が好ましい。特に好ましいのは樹脂密度が $0.900 \sim 0.935 \text{ g/cm}^3$ のポリエチレン系樹脂であり、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレンが挙げられる。

【0016】

本発明の発泡性粒子に配合し得るスチレン系エラストマーとしては、スチレン系モノマーと共役ジエンとのランダム共重合体、ブロック共重合体またはこれらの水素添加共重合体等が挙げられ、それらの中でも、水素添加共重合体が特に好ましい。水素添加されたスチレン系モノマー-共役ジエン共重合体としては、例えば、スチレン-ブタジエン・ブチレン-スチレン共重合体（S B B S）、スチレン-エチレン・ブチレン共重合体（S E B）、スチレン-エチレン・ブチレン-スチレンブロック共重合体（S E B S）、スチレン-エチレン・プロピレン共重合体（S E P）、スチレン-エチレン・プロピレン-スチレンブロック共重合体（S E P S）、スチレン-ビニルイソプレネ-スチレン共重合体（S - V I S）等が挙げられる。

10

20

30

40

50

【0017】

本発明の発泡性粒子において、樹脂組成物中のスチレン系樹脂、オレフィン系樹脂及びスチレン系エラストマーの組成比は、50～90質量%のスチレン系樹脂と10～50質量%のオレフィン系樹脂との混合樹脂100質量部に対し、スチレン系エラストマー0～15質量部の範囲とする。上記混合樹脂中のスチレン系樹脂が50質量%より少ないか、オレフィン系樹脂が50質量%を超えると、発泡剤の保持性が十分に得られなくなり、スチレン系樹脂が90質量%を超えると、スチレン系樹脂単独の発泡体との物性差がほとんど見られなくなり、耐衝撃性、耐油性、耐溶剤性が悪くなる。混合樹脂100質量部中のスチレン系樹脂とオレフィン系樹脂の好ましい組成比は、70～90質量%のスチレン系樹脂と10～30質量%のオレフィン系樹脂である。スチレン系エラストマーは任意成分であるが、スチレン系樹脂とオレフィン系樹脂の混合性を改良するために、樹脂組成物中に配合することが好ましい。特にオレフィン系樹脂の組成比率が比較的高い場合には、粒子中に発泡剤を長期に渡って保持するのに有効である。ただし、添加量がスチレン系樹脂とオレフィン系樹脂との混合樹脂100質量部に対して15質量部を超えると、押出し中の樹脂粘度が低下し、粒子の発泡を抑制するのが難しくなり、好ましくない。スチレン系エラストマーを添加する場合、その添加量はスチレン系樹脂とオレフィン系樹脂との混合樹脂100質量部に対して3～10質量部の範囲が好ましい。

【0018】

本発明において用いられる発泡剤としては、発泡性粒子を押し出す段階では発泡を抑えやすく、また常温下では発泡性粒子中から逸散しにくく、粒子を発泡させる段階では高度に発泡し易いものが好ましい。従って、発泡剤としては、常温、常圧下では気化せず、蒸気加熱で容易に気化する特性を有する発泡剤が好適であり、沸点が20～60℃の範囲にあるものが好ましい。沸点が20℃未満では、押出中に発泡剤の気化が始まりやすく粒子の発泡を抑制することが困難であり、沸点が60℃を越えると、発泡性粒子を蒸気加熱して発泡粒子とする際の発泡性が悪くなり好ましくない。

【0019】

発泡剤としては、例えばノルマルペンタン（沸点36℃）、イソペンタン（沸点28℃）、シクロペンタン（沸点49℃）、シクロペンタジエン（沸点41℃）等を単独もしくは2種以上混合して使用することができる。また、上記ペンタン類を主成分として、ノルマルブタン、イソブタン、プロパン等の沸点が20℃以下の発泡剤を共沸点が20℃以上になる範囲で混合して使用することもできる。これらの内、特に好ましい発泡剤はイソペンタンであり、発泡剤成分中に少なくとも50質量%以上のイソペンタンを含むものが好適である。イソペンタンが発泡剤として好適な理由は、ノルマルペンタンより沸点が低いにも関わらず、発泡性粒子中に保持されやすく、発泡時により高度に発泡するという利点を有しているからである。これは、イソペンタンの分子立体構造が作用しているものと推定される。発泡剤成分中のイソペンタンが50質量%を下回ると、発泡性粒子中での保持性が不十分となるので好ましくない。

【0020】

また、発泡剤の圧入量としては、樹脂組成物100質量部に対して3～15質量部が適正である。発泡剤の圧入量が3質量部を下回ると、発泡性粒子の発泡性が不十分となり、有用な発泡成形体を得られない。一方、発泡剤の圧入量が15質量部を超えても、発泡性の更なる上昇は見込めず、かえって押し出しが不安定となり好ましくない。特に好ましい範囲としては、4～10質量部である。

【0021】

本発明において、発泡性粒子からの発泡剤の逸散を防止するため、上記樹脂組成物中に、高級脂肪酸とアルコールの部分エステルを添加するのが効果的である。高級脂肪酸としては、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、ベヘニン酸等の炭素数15以上の脂肪酸が挙げられ、これらのモノグリセライド、ジグリセライド等が使用できる。これらの内、特に好適なものとしてステアリン酸モノグリセライドとステアリン酸ジグリセライドが挙げられる。これらの部分エステルは、発泡剤逸散防止剤として混

合樹脂 100 質量部に対して 0～3 質量部添加する。3 質量部を超えると発泡性粒子を発泡成形した際に粒子間の接合が弱くなり好ましくない。特に好ましくは 0.5～3.0 質量部である。

【0022】

また、高級脂肪酸とアルコールの部分エステルを樹脂組成物に添加する方法としては、ドライブレンド法、マスターバッチ法、熔融圧入法等の通常行われている方法を用いれば良いが、均一な混合分散性を考慮すると、あらかじめスチレン系樹脂またはエチレン系樹脂に高濃度で練り込んだマスターバッチを樹脂に添加するのが好ましい。

【0023】

また、本発明の発泡性粒子には、例えばタルク、炭酸カルシウム、マイカ、あるいはクエン酸と重炭酸ナトリウムなどの、発泡の際に気泡の大きさを調整するための気泡調整剤や、顔料、安定剤、充てん剤、帯電防止剤等の種々の添加剤を、本発明の効果を損なわない範囲で適宜、添加することができる。

【0024】

本発明の発泡性粒子は、50～90 質量%のスチレン系樹脂と 10～50 質量%のオレフィン系樹脂との混合樹脂 100 質量部と、スチレン系エラストマー 0～15 質量部と、高級脂肪酸とアルコールとの部分エステル 0～3 質量部とを押出機に供給し加熱溶解させて樹脂組成物とし、該押出機途中より沸点が 20～60℃の揮発性発泡剤を樹脂組成物 100 質量部に対して 3～15 質量部圧入した後、発泡剤含有熔融樹脂を多孔ダイから液体中に押し出し、押し出しと同時に液体中で樹脂を切断し、液体から分離して製造される。液体中に押し出した樹脂を切断する際、その液体の温度は 15～60℃とするのが好ましく、更に好ましくは 20℃～40℃である。この液体の温度が 15℃より低い場合、ダイ表面の冷却が強くなり、ダイ内の圧力が上昇し押出が困難となる。また、60℃より高い場合は、樹脂粒子の発泡を抑えることが困難となり、更に 80℃を超えると切断された樹脂粒子が合着し易くなるので好ましくない。また、上記液体温度はダイ流入時の樹脂温度より 100～200℃低いことが好ましい。樹脂温度との温度差が 100℃未満の場合は樹脂粒子の冷却が不十分であり発泡を抑制するのが難しく、温度差が 200℃を超える場合は粒子表面と内部の温度差の為に粒子が変形し、真球状にならなくなるので好ましくない。この液体としては水が好ましい。

【0025】

この発明の発泡性粒子を製造するに適した装置の一例を図 1 に示す。この製造装置は、樹脂流れ方向（図 1 において左から右への方向）上流側に樹脂組成物原料を投入する原料供給ホッパー 11 と、それよりも樹脂流れ方向下流側に高圧ポンプ 13 を有する発泡剤供給口 12 と、樹脂流れ方向末端に多孔ダイ 2 とがそれぞれ設けられた押出機 1 と、多孔ダイ 2 の出口を覆うように設けられ、内部にカッター 31 を回転駆動可能に配置すると共に、内部に水を循環するように構成されたカッティング室 3 と、カッティング室 3 に水を供給するための水槽 6 及び送水ポンプ 4 と、カッティング室 3 内でカットした発泡性粒子を水とともに導入し、水と発泡性粒子とを分離する脱水乾燥機 5 と、脱水乾燥機 5 で分離した発泡性粒子を貯留する容器 7 とを備えて構成されている。押出機 1 としては、樹脂の押出成形において用いられる公知の押出機、例えば単軸押出機、二軸押出機、タンデム式押出機等の中から適宜選択して使用し得る。押出機 1 は、原料供給ホッパー 11 から樹脂組成物原料を投入し、押出機 1 内で加熱混練して樹脂組成物とし、それを樹脂流れ方向下流に向けて移送する。樹脂組成物が発泡剤供給口 12 に達すると、高圧ポンプ 13 で圧送された発泡剤が樹脂組成物中に混合される。その後、発泡剤含有熔融樹脂は多孔ダイ 2 からカッティング室 3 内に押し出され、水と接触するとともに、水中でカッター 31 によって切断される。切断された樹脂は、ほぼ均一な粒径の球状粒子となり、循環水流によりカッティング室 3 から脱水乾燥機 5 に搬送される。脱水乾燥機 5 で水と分離、乾燥された発泡性粒子は、容器 7 に貯留される一方、水は水槽 6 に送られる。

【0026】

本発明の発泡性粒子は、製造後長期に渡って発泡性を保持することができる。発泡剤保持

能力を判定する方法として、発泡性粒子を常圧、雰囲気温度 18℃ の条件下で 3 日間放置後の発泡性粒子中に含まれる揮発性発泡剤量を指標とした。本発明の発泡性粒子は製造 1 時間後に対する 3 日間放置後の発泡剤量の減少率は 10～40% 程度である。

発泡剤の減少率 = (製造 1 時間後の発泡剤量 - 3 日間放置後の発泡剤量) / 製造 1 時間後の発泡剤量 × 100 (%)

従って、製造時に十分な量の発泡剤を粒子中に含ませておけば、製造後に常圧 (約 1 気圧)、18℃ 温度条件下に 3 日間放置されたとしても、粒子中に発泡成形に必要とされる発泡剤量 2 質量% 以上が残存しており、良好な発泡性を示す。また、該温度より低い温度条件下で保管すれば、更に長期に渡って発泡性を維持することが可能である。例えば、本発明の発泡性粒子を製造後に常圧、10℃ 温度条件下に 14 日以上保管し、次に常圧、18℃ 温度条件下に 3 日間放置したとしても、粒子中に含まれる発泡剤量が 2 質量% 以上あり、良好な発泡性を示すことが可能である。

10

【0027】

本発明の発泡性粒子を発泡成形することにより、スチレン系樹脂の剛性とオレフィン系樹脂の優れた弾性を兼ね備えた、産業上有用な発泡成形体を得られる。また、本発明の発泡性粒子は発泡剤の保持性が良好であり、長期に渡って発泡性能を維持することができるので、従来の冷凍保管、密閉容器中での加圧保管等の必要がなく、冬期であれば大気温度下で、夏季においても一般的な保冷倉庫内に保管することが可能となり、保管および輸送において経済的に有利である。

【0028】

20

【実施例】

以下に実施例と比較例を挙げて、本発明の効果を明確にする。以下の実施例と比較例において、発泡性粒子中に含まれている発泡剤量、発泡成形体の密度を測定しているが、これらはそれぞれ以下の方法にて測定した値である。

【0029】

<発泡性粒子中に含まれる発泡剤量>

0.5 cm³ 程度の発泡性粒子を精秤しサンプルとして準備し、島津製作所社製の熱分解炉 PTR-1A の分解炉入口にセットし、15 秒間ヘリウムでパージしてサンプルセット時の混入気体を排出する。次に、密閉後サンプルを 200℃ の炉心に挿入し 60 秒間加熱して気体を放出させ、この放出気体を島津製作所社製のガスクロマトグラフ GC-14B (検出器: TCD) を用いて定量する。その測定条件は、カラムがジーエルサイエンス社製ボラパック Q (80/100) 3mmφ × 1.5m を用い、カラム温度 (100℃)、キャリアガス (ヘリウム)、キャリアガス流量 (1 mL/分)、注入口温度 (100℃)、検出器温度 (120℃) とした。

30

【0030】

<発泡成形体の密度>

JISK 7222:1999 記載の方法にて測定した。すなわち、成形体から 10 × 10 × 5 cm の試験片を試料のセル構造を変えないように切断し、その質量を測定し、次式にて算出した。

密度 (g/cm³) = 試験片質量 (g) / 試験片体積 (cm³)

40

【0031】

【実施例 1】

本実施例では、図 1 に示した装置を用いて発泡性粒子を製造した。

ポリスチレン (東洋スチレン株式会社製 HRM10N) 85 質量% とポリエチレン (日本ポリケム株式会社製 SF240) 15 質量% との混合樹脂 100 質量部に、水素添加されたスチレンとブタジエンの共重合体 (旭化成工業株式会社製 タフテック H1041) 5 質量部とステアリン酸モノグリセライドを 1 質量部添加 (ポリエチレンに練り込んだマスターバッチ使用) し、気泡調整剤として微粉末タルク 0.2 質量部とともに φ90 mm の単軸押出機に供給し、加熱溶融した後、発泡剤として樹脂組成物 100 質量部に対し 6 質量部のイソペンタンを圧入し、溶融混合した。次いで、押出機中で溶融樹脂を混練冷

50

却して、樹脂温度 178°C にて押出孔 $\phi 0.5\text{ mm} \times 200$ 個の多孔ダイを通して 30°C の水で満たされたカッティング室の中に 100 kg/hr の押出量で押出し、直ちに水中でカットし、遠心脱水機を通して脱水し、直径約 1.2 mm の発泡性粒子を得た。得られた発泡性粒子を製造後1時間大気中に放置後、含まれる発泡剤量を測定したところ 4.8 質量%のイソペンタンが含まれていた。この発泡性粒子を常圧（約1気圧）、 18°C 温度条件下で3日間放置し、再度発泡性粒子中に含まれる発泡剤量を測定したところ 4.2 質量%であった。

この3日間放置した発泡性粒子を、箱型発泡機に入れて発泡させ予備発泡粒子とし、24時間放置したのち、 $300 \times 300 \times 50\text{ mm}$ の成形型に充填し、ゲージ圧 1.0 kg/cm^2 の水蒸気を20秒間吹き込んで成形し発泡成形体を得た。得られた成形体は 0.026 g/cm^3 の密度で表面平滑性、発泡粒子の融着性の良い良好なものであった。 10

【0032】

[実施例2～7]

実施例1と同様の設備を用い、原料配合組成、添加剤、発泡剤の種類、圧入量等をそれぞれ変えて発泡性粒子および発泡成形体を製造し、実施例1と同様の方法で発泡性粒子中に含まれる発泡剤量、発泡成形体の密度等を測定評価した。実施例2～7で得られた発泡性粒子はいずれも発泡剤の保持性に優れており、常圧、 18°C 温度下に3日間放置後も2質量%以上の発泡剤を含んでおり、発泡性も良好なものであった。

実施例1～7における発泡性粒子の製造条件と各測定結果を表1にまとめて示す。

【0033】

【表1】

製 造 条 件												
原 料 組 成	スチレン系樹脂 比率 質量%	HRM10N 85	実施例1 HRM10N 85	実施例2 HRM10N 85	実施例3 HRM10N 85	実施例4 HRM10N 70	実施例5 HRM10N 70	実施例6 DJ9000 85	実施例7 HRM10N 85			
	オレフィン系樹脂 比率 質量%	SF240 15	SF240 15	SF240 15	SF240 15	SF240 30	JE111D 30	S131 15	SF240 15			
	スチレン系エラストマー 比率 質量部	H1041 5				H1041 5	H1041 5	H1041 5	H1041 5			
	発泡剤逸散防止剤 添加量 質量部	SMG 1	SMG 1	SMG 1		SMG 1	SMG 1	SMG 1	SMG 1			
	気泡調整剤 添加量 質量部	タルク 0.2	タルク 0.2	タルク 0.2	タルク 0.2	タルク 0.2	タルク 0.2	タルク 0.2	タルク 0.2			
添 加 剤	発泡剤 圧入量 質量部	イソペンタン 6.0	イソペンタン 6.0	イソペンタン 6.0	イソペンタン 6.0	イソペンタン 7.5	イソペンタン 7.5	イソペンタン 6.0	工業用ペンタン 6.0			
	ダイ流入樹脂温度 °C	178	176	179	179	170	168	185	175			
	冷却水温度 °C	30	30	30	30	30	30	30	30			
	発泡性粒子中の発泡剤量 製造1時間後 質量%	4.8	4.7	4.4	4.4	4.0	4.2	5.2	4.6			
測 定 結 果	3日間放置後 質量%	4.2	3.8	3.2	3.2	2.8	2.9	3.6	3.8			
	3日間放置後の 発泡成形体密度 g/cm ³	0.026	0.029	0.033	0.033	0.085	0.092	0.042	0.036			

HRM10N: 東洋スチレン株式会社製 GPPS
 DJ9000: 日本ポリスチレン株式会社製 HIPS
 SF240: 日本ポリケム社製 LLDPE 密度0.920g/cm³
 JE111D: 日本ポリオレフィン株式会社製 LDPE 密度0.920g/cm³
 S131: 三井住友ポリオレフィン株式会社製 PP
 H1041: 旭化成工業株式会社製 SBBS
 工業用ペンタン: ノルマルペンタン/イソペンタン=80/20 沸点約34℃
 SMG: ステアリン酸モノグリセライド

10

20

30

40

50

【0034】

[比較例1～2]

比較例1は、発泡剤を沸点約0℃の工業用ブタンに変更した点を除いては実施例1と同様の設備、原料配合組成にて、比較例2はステアリン酸モノグリセライドを添加しなかった点を除いては実施例4と同様の設備、原料配合組成にて、それぞれ発泡性粒子および発泡成形体を製造した。

得られた発泡性粒子中に含まれる発泡剤量、発泡成形体の密度等を実施例1と同様の方法

で測定評価したところ、それぞれの発泡性粒子は共に発泡剤保持能力が不十分であり、常圧、18℃温度下に3日間放置することで発泡剤量が2質量%を下回り、これを発泡して得られた発泡成形体も密度が大きく、接合粒子界面に隙間が残った表面平滑性の悪いものであった。

【0035】

〔比較例3〕

この比較例3ではスチレン系樹脂とオレフィン系樹脂の組成比率を変え、オレフィン系樹脂の組成比率を70質量%と増やした点を除いては実施例4と同様の方法で発泡性粒子を得た。得られた発泡性粒子は製造後1時間の時点で既に発泡性粒子中に含まれる発泡剤量が少なく、常圧、18℃温度下に3日間放置することで発泡剤量が1質量%を下回り、これを発泡しても満足な発泡成形体は得られなかった。

10

【0036】

〔比較例4〕

この比較例4では実施例1と同様の配合処方で発泡剤を圧入せずに樹脂ペレットを作製した。その樹脂ペレットを圧力容器に入れ、分散剤、可塑剤を加えた水性媒体中で工業用ブタン12質量部を加え、70℃、4時間発泡剤含浸処理を行い、室温まで冷却後、脱水し発泡性粒子を得た。得られた発泡性粒子は製造1時間後にはそれなりの発泡剤を含有していたが、常圧、18℃温度下に3日間放置することで発泡性粒子中の発泡剤量が大幅に減少し、これを発泡しても満足な発泡成形体は得られなかった。ちなみに、発泡剤をイソペンタンに変えて同様の条件で含浸処理を試みたが、この場合はペレット中にほとんど発泡剤が含浸されなかった。

20

比較例1～4における発泡性粒子の製造条件と各測定結果を表2にまとめて示す。

【0037】

【表2】

製造条件		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	
原料組成	スチレン系樹脂 比率 質量%	HRM10N 85	HRM10N 70	HRM10N 30	HRM10N 85	
	オレフィン系樹脂 比率 質量%	SF240 15	SF240 30	SF240 70	SF240 15	
	スチレン系エラストマー 比率 質量部	H1041 5	H1041 5	H1041 5	H1041 5	
	添加剤	発泡剤逸散防止剤 添加量 質量部	SMG 1		SMG 1	SMG 1
気泡調整剤 添加量 質量部		タルク 0.2	タルク 0.2	タルク 0.2	タルク 0.2	
発泡剤		工業用ブタン 6.0	イペンタン 7.5	イペンタン 7.5	工業用ブタン 12.0	
		圧入量 質量部	182	178	160	
	ダイ流入樹脂温度 °C	30	30	30		
測定結果	冷却水温度 °C					
	発泡性粒子中の発泡剤量 製造1時間後 質量% 3日間放置後 質量% 3日間放置後の 発泡成形体密度 g/cm ³					
			3.4	3.6	2.7	5.8
			1.6	1.4	0.8	1.0
		0.18	0.28	0.31	0.33	

HRM10N:東洋スチレン株式会社製 GPPS
SFSF240:日本ポリケム社製 LLDPE 密度0.920g/cm³
H1041:旭化成工業株式会社製 SBBS
工業用ブタン:ノルマルブタン/イソブタン=65/35 沸点約0℃
SMG:ステアリン酸モノグリセライド

【 0 0 3 8 】

【発明の効果】

本発明の発泡性粒子は、スチレン系樹脂の剛性とオレフィン系樹脂の優れた弾性を兼ね備えた、産業上有用な発泡成形体を得られる。

また、本発明の発泡性粒子は、発泡剤の保持性が良好であり、長期に渡って発泡性能を維持することができるので、従来の冷凍保管、密閉容器中での加圧保管等の必要がなく、冬期であれば大気温度下で、夏季においても一般的な保冷倉庫内に保管することが可能となり、保管および輸送において経済的に有利である。

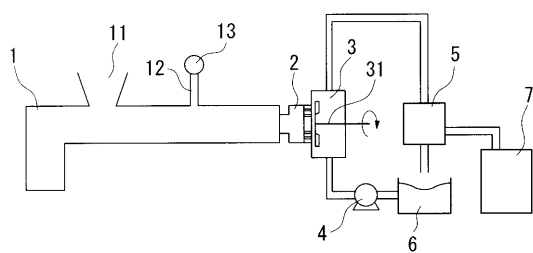
【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明の発泡性粒子の製造方法に好適な製造装置を示す概略構成図である。

【符号の説明】

1…押出機、2…多孔ダイ、3…カッティング室、4…送水ポンプ、5…脱水乾燥機、6…水槽、7…容器、11…原料供給ホッパー、12…発泡剤供給口、13…高圧ポンプ、31…カッター。

【図 1】



フロントページの続き

(72)発明者 浅田 英志

奈良県奈良市南京終町7-488-1 サニーコートB202

(72)発明者 土井 恒雄

奈良県奈良市朱雀4-1-20

Fターム(参考) 4F074 AA13 AA16 AA32 AA98 AD11 BA39 BC12 CA22 DA02 DA33

DA35

4J002 AC113 BB032 BB122 BC031 BN141 EA017 EH056 FD327