

(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2007-211069

(P2007-211069A)

(43) 公開日 平成19年8月23日(2007.8.23)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8J 3/20 (2006.01)	CO8J 3/20 CERZ	4FO70
CO8L 101/00 (2006.01)	CO8J 3/20 CEZ	4J002
CO8K 5/55 (2006.01)	CO8L 101/00 ZBP	
	CO8K 5/55	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2006-30463 (P2006-30463)	(71) 出願人	501033615 株式会社帝松サービス 愛媛県松山市北吉田町77
(22) 出願日	平成18年2月8日(2006.2.8)	(71) 出願人	391015373 大東化成工業株式会社 大阪府大阪市旭区赤川1丁目6番28号
		(74) 代理人	100097755 弁理士 井上 勉
		(72) 発明者	田中 巧 大阪府大阪市旭区赤川1丁目6番28号 大東化成工業株式会社内
		(72) 発明者	濱元 秋雄 大阪府大阪市旭区赤川1丁目6番28号 大東化成工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高分子組成物およびその製造方法並びにその成形体

(57) 【要約】

【課題】防蟻・防ダニ効果のあるホウ酸塩が高分子化合物中に均一に分散されてその効果が最大限に発揮され、またほぼ恒久的にその特性が失われることのない高分子組成物およびその製造方法並びにその成形体を提供する。

【解決手段】高分子化合物にホウ酸塩と多価アルコールとの縮合物を溶融混練して高分子組成物を得る。この高分子組成物を原料として、あるいはその高分子組成物を一旦ペレット状に成形して当該ペレットを原料として、溶融射出、溶融押出、溶融紡糸などの各種成形加工法により、発泡体、織布、不織布、シート、フィルムなど目的とする成形体を得る。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

高分子化合物にホウ酸塩と多価アルコールとの縮合物を溶融混練してなることを特徴とする高分子組成物。

【請求項 2】

前記ホウ酸塩は、8 ホウ酸 2 ナトリウム 4 水塩である請求項 1 に記載の高分子組成物。

【請求項 3】

高分子化合物にホウ酸塩と多価アルコールとの縮合物を溶融混練することを特徴とする高分子組成物の製造方法。

【請求項 4】

請求項 1 または 2 に記載の高分子組成物を成形してなることを特徴とする成形体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、シロアリ等の害虫に食害されにくい高分子組成物およびその製造方法並びにその成形体に関するものである。

【背景技術】

【0002】

合成高分子は、機能性に富む材料として建築分野などで広く使用されている。合成高分子それ自体は、シロアリ等の害虫にとって栄養源とはなり得ないが、いくつかの理由で食害される場合がある。

【0003】

例えば、発泡ポリスチレンは住宅の断熱材として広く使用されているが、シロアリはその断熱材を貫通して蟻道を構築し、離れた場所にある木部を食害することがある。また、断熱材の保温効果を利用するために、その断熱材の内部に穴をあけ巣を作ることもある。

【0004】

また、他の例では、送電ケーブルのセルローズ系絶縁材料を食害するために、外層の合成高分子被膜を食い破ることもある。

【0005】

従来、合成高分子成形体をシロアリ等の害虫の食害から保護する手段として、合成高分子成形体に殺虫剤を直接添加したり、合成高分子成形体に殺虫剤を塗布したりする方法が知られている。ここで、殺虫剤としては、有機系合成殺虫剤と無機系殺虫剤があるが、特に無機系殺虫剤は化学的に安定で、長期間効果が持続するという利点がある。また、無機系殺虫剤としては、哺乳類に対し低毒性であること、環境への負荷が小さいこと、血液浄化機能のないすべての下等動物に強い毒性を示すこと、などの理由でホウ素化合物が使用されることが多い。

【0006】

なお、合成高分子中にホウ酸塩を分散させる方法として、例えば特許文献 1, 2 にて提案されているものがある。この特許文献 1, 2 にて提案されている方法においては、原料のポリスチレンビーズの表面にホウ酸ナトリウムを固定状態で付着させた後、該処理ビーズを型内で加熱して、発泡ポリスチレンブロックを成形するようにされている。

【0007】

【特許文献 1】特開 2001 - 200088 号公報

【特許文献 2】特開 2003 - 3003 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

しかしながら、合成高分子成形体に無機系殺虫剤を直接添加するという従来方法では、無機系殺虫剤が合成高分子成形体中で凝集し、分散性が低下する傾向がある。分散性が悪いと、害虫は無機系殺虫剤を避け、マトリックスの合成高分子だけを選択的に食害するこ

10

20

30

40

50

とが可能になる。このため、防蟻・防ダニ効果を十分に得ることができないという問題点がある。

【0009】

一方、合成高分子成形体に殺虫剤を塗布するという従来方法では、高分子物質を成形して後に、その成形体に対して殺虫剤を塗布する工程を設けなければならず、工数が増えるという問題点がある。また、成形体に塗布した殺虫剤が長期の使用に伴い剥がれ落ち、その欠落部からシロアリが侵入したり、ダニが発生したりするため、十分な防蟻・防ダニ効果を恒久的に得ることができないという問題点がある。

【0010】

また、前記特許文献1, 2にて提案されている方法では、ホウ酸塩の分布が原料ビーズの粒度に依存するという問題点がある。 10

【0011】

本発明は、このような問題点を解消するためになされたもので、防蟻・防ダニ効果のあるホウ酸塩が高分子化合物中に均一に分散されてその効果が最大限に発揮され、またほぼ恒久的にその特性が失われることのない高分子組成物およびその製造方法並びにその成形体を提供することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

【0012】

前記目的を達成するために、第1発明による高分子組成物は、
高分子化合物にホウ酸塩と多価アルコールとの縮合物を熔融混練してなることを特徴とするものである。 20

【0013】

第1発明において、前記ホウ酸塩は、8ホウ酸2ナトリウム4水塩であるのが好ましい(第2発明)。

【0014】

次に、第3発明による高分子組成物の製造方法は、
高分子化合物にホウ酸塩と多価アルコールとの縮合物を熔融混練することを特徴とするものである。

【0015】

また、第4発明による成形体は、
第1発明または第2発明に係る高分子組成物を成形してなることを特徴とするものである。 30

【発明の効果】

【0016】

本発明においては、ホウ酸塩と多価アルコールとを縮合させて得られる高沸点粘性液体(縮合物)を高分子化合物に熔融混練機(エクストルーダー、ニーダー等)を用いて熔融混練することにより、高分子化合物にホウ酸塩が分散された高分子組成物が得られる。そして、例えば、この熔融混練工程にて得られる高分子組成物を原料として、金型中に射出したり、ノズルから押し出したりすることにより、目的とする成形体得られる。また、例えば、前記熔融混練工程にて得られる高分子組成物をノズルから押し出し、その後、急冷、カットして一旦ペレット状に成形し、当該ペレットを原料として、熔融射出、熔融押出、熔融紡糸などの各種成形加工法により、目的とする成形体得られる。 40

【0017】

本発明によれば、ホウ酸塩が液状のまま熔融混練されるので、高分子組成物中にホウ酸塩がほぼ分子レベルで均一に分散されることになる。このため、シロアリ、ダニ等の害虫はホウ酸塩を摂取することなく高分子化合物のみを食害することができず、防蟻・防ダニ効果が最大限に発揮され、しかもその特性はほぼ恒久的に維持されることになる。なお、ホウ酸塩はこれを摂取した害虫の体内で最終的にオルトホウ酸の形で代謝阻害を引き起こし、その害虫を死に至らしめると考えられる。ここで、前記ホウ酸塩としては、人などの哺乳類に対して低毒性であるが、防蟻・防ダニ効果に優れ、また多価アルコールとの縮合 50

反応もより容易に進むといった特徴点を有している 8 ホウ酸 2 ナトリウム 4 水塩が用いられて好適である。

【0018】

また、本発明の高分子組成物中にはホウ酸塩がほぼ分子レベルで均一に分散されているので、成形後の後処理工程が必要なく、従来から行われている溶融射出、溶融押出、溶融紡糸などの各種成形加工法をそのまま適用することができるという利点がある。

【0019】

また、本発明の高分子組成物は、溶融成形法により、防蟻性の射出成形物、合成繊維、フィルム、シートなどを製造するのに適しており、これらの成形体は、住宅建設に際し住宅基礎の補強材などに利用され、住宅を地下シロアリの侵入から守ることができる。また、本発明の成形体として、例えば、発泡ポリスチレン成形材は、シロアリ生息地域における木造住宅の断熱材、合成畳用材、あるいはEPS土木工法など地中に埋設する用途に使用しても、蟻害を被ることはない。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【0020】

次に、本発明による高分子組成物およびその製造方法並びにその成形体の具体的な実施の形態について説明する。

【0021】

本発明におけるホウ酸塩は、ホウ素のオキソ酸とその塩を総称するものであるが、特に、8 ホウ酸 2 ナトリウム 4 水和物 ($\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ；通称 DOT) またはこれらのホウ酸塩の混合物が好適に用いられる。

20

【0022】

本発明における多価アルコールとしては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコールなどのグリコール類、グリセリン、ジグリセリンなどの3個以上の水酸基を持つ多価アルコール、またはこれらの混合物などが挙げられる。ここで、エチレングリコールは多量のホウ酸塩を粘性液体に転換できる上で好ましい。また、成形温度が高い合成高分子に対しては、ジエチレングリコールやグリセリンが用いられて好適である。

【0023】

本発明において、ホウ酸塩と多価アルコールとの縮合物は、例えば、ホウ酸塩と多価アルコールとを混合加熱し、反応生成物の水を反応系外に除去して得られる。反応に際しては、水を完全に除去することが望ましい。反応が不完全だと、例えば、合成高分子溶融物と高粘度縮合物をエクストルーダーで混合する際に、多量の水蒸気が発生し、トラブルとなりやすい。また、縮合反応が極端に進むと、縮合物の粘度が高すぎて供給困難になる。また、本反応に供するホウ酸塩の多価アルコールに対する混合比は、特に規定されるものではないが、混合比が低い場合、生成される高分子組成物が適当な防蟻・防ダニ効果を得るために、本縮合物を多量に高分子化合物に溶融混練する必要があり、高分子化合物自体の物性を損なうことになるので、その混合比はできる限り高いほうが良く、好ましくは0.3以上である。

30

【0024】

本発明における高分子化合物としては、例えば加熱溶融可能な熱可塑性高分子化合物が好適に用いられる。具体的な例を挙げると、ナイロン、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ABS樹脂、AS樹脂、ポリメチルメタクリレート、ポリビニルアルコール、エパール(エチレン、ビニルアルコール共重合体)、ポリフッ化ビニリデン、生分解性ポリエステル樹脂、これらのポリマーアロイなどである。

40

【0025】

本発明において、ホウ酸塩と多価アルコールとを縮合させて得られる高沸点粘性液体を高分子化合物に溶融混練する方法としては、例えば、ペント付きのエクストルーダーで高分子化合物を溶融時に、パレルの適切な場所にホウ酸塩と多価アルコールとの縮合物液体

50

をポンプで直接連続圧入する連続製造方法や、バッチ式の加圧式ニーダーに高分子化合物を投入し、加熱混練して、高分子化合物を溶融させ、そこにホウ酸塩と多価アルコールとの縮合物液体を添加して適当な時間溶融混練するバッチ式製造方法などが挙げられる。

【0026】

なお、ホウ酸塩と多価アルコールとの縮合物を高分子化合物に添加する代わりに、例えば、エクストルーダーに高分子化合物と無水ホウ酸（微細粉末）の混合物を供給し、バレルの適切な部分に多価アルコールを圧入してエクストルーダー内で縮合反応を起こさせてもよい。

【0027】

本発明において、ホウ酸塩と多価アルコールとの縮合物の高分子化合物への添加量は特に規定されるものではないが、ホウ酸塩の防蟻・防ダニ効果が得られることが最低の添加量の条件であり、また、この縮合物の添加量を多くすると高分子化合物自体の機械的物性などの特性が失われたりその後の成形加工に悪影響を及ぼしたりするため、50%以下が好ましい。

【0028】

本発明の高分子組成物の最終的な成形体としては、溶融成形されるものであれば、特に規定されるものではないが、例えば、発泡成形体（発泡スチロール等）や、繊維状（不織布も含む）、シート状、フィルム状の成形体などが挙げられる。かかる成形体は、住宅建築基礎材、畳マット、農業用資材、産業用埋立資材などとして広く利用される。

【実施例】

【0029】

次に、本発明による高分子組成物およびその製造方法並びにその成形体の具体的な実施例について以下に説明する。なお、本発明は、以下に述べる実施例に限定されるものではない。

【0030】

本実施例において使用されるホウ酸塩と多価アルコールとの縮合物液体は、以下の方法で準備された。まず、攪拌翼とリービヒ冷却器を装着した5リットルのステンレス製三口フラスコに、8ホウ酸2ナトリウム4水塩1350g、エチレングリコール1650g、水300gを入れて加熱した。この際、発生する水蒸気を冷却器で凝縮させながら加熱を続けた。そして、温度150℃付近で反応を止め、内容物を自然冷却し、使用される縮合物を得た。得られた縮合物液体中のホウ酸ナトリウムの量は、50重量%であった。

【0031】

（製造実施例1）

口径が30mmの2軸エクストルーダー（軸長（L）/スクリー径（D）=35）を用いてポリスチレン樹脂と前記縮合物液体とを溶融混練した。この溶融混練工程において、シリンダー設定温度200℃にてポリスチレン樹脂が溶融状態にあるときに、シリンダー途中に設けたノズル孔よりプランジャー式ポンプで前記縮合物液体を注入した。ここで、前記縮合物液体の注入量が全量に対して10重量%となるように、プランジャー式ポンプの注入量を調整した。そして、混練物を吐出量10kg/hrでストランドとして押し出し、これを水冷した後、カッターで適当な長さにカットしてペレット化した。こうして得られたポリスチレン組成物中のホウ酸ナトリウム分は、全量に対して5重量%であった。

【0032】

（製造実施例2）

用いられる高分子化合物および2軸エクストルーダーの条件はそれぞれ前記製造実施例1と同様ではあるが、前記縮合物液体の注入量が全量に対して1重量%となるようにプランジャー式ポンプの注入量を調整して混練を行い、混練物を吐出量8kg/hrでストランドとして押し出した。ここで、ストランドの直径が約0.5mmとなるように押出条件およびノズルの数を調整した。また、このストランドをカッターで切断する際に、その長さが約0.5mmとなるようにカットして、最終的に前記8ホウ酸2ナトリウム4水塩を

10

20

30

40

50

0.5重量%含有するポリスチレン微小ペレットを調製した。

【0033】

(製造実施例3)

用いられる高分子化合物をナイロン6とし、シリンダー設定温度を240とする以外は前記製造実施例1と同様の方法で、前記縮合物液体との熔融混練を行い、ナイロン6組成物ペレットを得た。

【0034】

(製造実施例4)

用いられる高分子化合物をポリエチレンテレフタレートとし、シリンダー設定温度を260とする以外は前記製造実施例1と同様の方法で、前記縮合物液体との熔融混練を行い、ポリエチレンテレフタレート組成物ペレットを得た。

10

【0035】

(実施例1)

前記製造実施例1で得られたポリスチレン組成物ペレットを原料ポリスチレン樹脂にて最終的にホウ酸ナトリウム分が全体の0.5重量%となるように希釈し、タンブラーにて約20分間良く混合した後、炭酸水素ナトリウムなどの化学発泡剤を更に添加混合後、エクストルーダーにて約5倍に発泡押出成形して発泡シートを得た。

【0036】

(実施例2)

前記製造実施例2で得られたポリスチレン微小ペレットに発泡ガスを含浸させ、周知の方法にて約50倍に発泡成形して発泡シートを得た。

20

【0037】

(実施例3)

前記製造実施例3で得られたナイロン6組成物ペレットを原料ナイロン6樹脂にて最終的にホウ酸ナトリウム分が全体の1重量%となるように希釈し、タンブラーにて約20分間良く混合し、熔融紡糸延伸したところ、良好な長繊維を得ることができた。得られた長繊維を織布とした。

【0038】

(実施例4)

製造実施例4で得られたポリエチレンテレフタレート組成物ペレットを原料ポリエチレンテレフタレート樹脂にて最終的にホウ酸ナトリウム分が全体の0.7重量%となるように希釈し、タンブラーにて約20分間良く混合し、ジェットスピン法にて不織布を製造したところ、安定的にジェットスピンを行うことができ、良好な不織布を得ることができた。

30

【0039】

(製造比較例1)

前記製造実施例1で用いたものと同様の2軸エクストルーダーを用い、製造条件は同様とし、タンブラーにてポリスチレン樹脂と8ホウ酸2ナトリウム4水塩の粉末を全体に対して5重量%となるように配合し、混合して熔融混練したが、2軸エクストルーダの原料ホッパー口で8ホウ酸2ナトリウム4水塩が徐々に溶解しホッパー口を数十分おきに清掃しなければならなかった。また、2軸エクストルーダーの排出部のフィルターにホウ酸ナトリウムと思われる大きな凝集物が堆積し、排出部の樹脂圧が異常に上昇し、安定的にペレットを採取することができなかった。

40

【0040】

(比較例1)

ポリスチレン樹脂を原料として炭酸水素ナトリウムなどの発泡剤を混合し、周知の方法にて約5倍で発泡押出成形して発泡シートを作製した。そして、この発泡シートに対して、水に溶解させた8ホウ酸2ナトリウム4水塩を噴霧した。

【0041】

(比較例2)

50

ポリスチレン微小ビーズに発泡ガスを含浸させ、周知の方法にて約50倍に発泡成形して発泡シートを作製した。そして、この発泡シートに対して、水に溶解した8ホウ酸2ナトリウム4水塩を噴霧した。

【0042】

(比較例3)

ナイロン6長繊維を用いて織布を作製し、この織布に対して、水に溶解させた8ホウ酸2ナトリウム4水塩を噴霧した。

【0043】

(比較例4)

ポリエチレンテレフタレート为原料として周知の方法にて不織布を作製し、この不織布

10

【0044】

前記実施例1, 2および比較例1, 2のそれぞれについては防蟻効果を以下の方法で評価し、前記実施例3, 4および比較例3, 4のそれぞれについては防ダニ効果を以下の方法で評価した。

〔防蟻効果〕

作製された前記各発泡シートからそれぞれ厚さ40mm、直径56mmの円盤を切り出し、試験片とする。一方、滅菌した砂75部とパーミキュライト11部にイオン交換水14部を加えて混合した。この混合物30gを内径56mm、高さ100mmのプラスチック製の円筒容器の底に均一に敷き、この上に20×20×30mmの大きさのアカマツ角片を置いた。さらに、このアカマツ角片の上に前記試験片を乗せ、その上に前述と同様のアカマツ角片を置いた。そして、かかる円筒容器にイエシロアリ職蟻100匹、兵蟻10匹を入れて包装用フィルムで封をし、この円筒容器を蓋付きの木箱に入れて25~30の室内に1ヶ月間保管し内部を観察した。

20

〔防ダニ効果〕

作製された前記各ナイロン織布および前記各ポリエステル不織布をそれぞれ100mm四方に切断し、試験片とした。内寸100mm四方で深さ50mmのポリエチレン容器の底に前記試験片を敷き、中央部にヤケヒョウダニ約100匹とダニの餌約2gを置き、湿度70~80%、温度約28で保管し、3ヶ月後の生存するダニの総数を数えた。

以上の結果を表1にまとめた。

30

【0045】

【表1】

	防蟻・防ダニ効果
実施例1	1ヶ月後においても蟻道が形成されなかった
実施例2	同上
比較例1	15日後に蟻道が底部に貫通し、最下段でシロアリの活動が見られた
比較例2	10日後に蟻道が底部に貫通し、最下段でシロアリの活動が見られた
実施例3	3ヶ月後ほとんどダニが確認されなかった
実施例4	同上
比較例3	3週間後に約12,000匹のダニを確認し、それ以降も増え続けた
比較例4	同上

40

【0046】

表1から明らかのように、実施例1, 2のものは、比較例1, 2のものに比べて、防蟻効果が極めて優れていることが分かる。また、実施例3, 4のものは、比較例3, 4のものに比べて、防ダニ効果が極めて優れていることが分かる。したがって、本発明の高分子組成物およびその成形体は、防蟻・防ダニ効果に極めて優れたものであるといえる。

50

フロントページの続き

(72)発明者 荒川 民雄

東京都日野市西平山5 - 4 9 - 2 9

Fターム(参考) 4F070 AA71 AC54 AD07 AE10 FA03 FA13

4J002 BB031 BB121 BC031 BC061 BD141 BE021 BE031 BG061 BN151 CF001

CG001 CL001 EY016 FD186 GA00 GL00