

(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2012-201825

(P2012-201825A)

(43) 公開日 平成24年10月22日(2012.10.22)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>CO8F 2/18 (2006.01)</b>	CO8F 2/18	4FO74
<b>CO8F 257/00 (2006.01)</b>	CO8F 257/00	4J011
<b>CO8J 9/18 (2006.01)</b>	CO8J 9/18 C E T	4J026

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2011-68633 (P2011-68633)	(71) 出願人	000002440 積水化成工業株式会社
(22) 出願日	平成23年3月25日 (2011. 3. 25)		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	100145229 弁理士 秋山 雅則
		(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

最終頁に続く

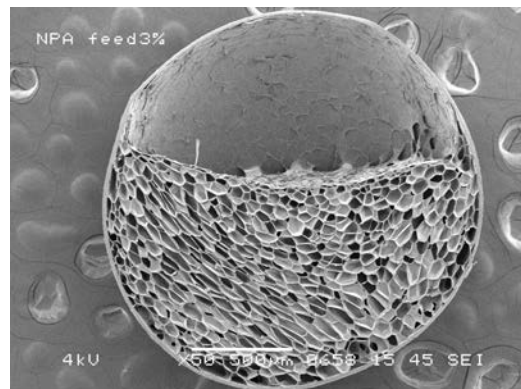
(54) 【発明の名称】 ポリスチレン系樹脂粒子、その製造方法及びポリスチレン系発泡樹脂粒子

(57) 【要約】

【課題】特徴的な気泡形態の発泡粒子を与えるポリスチレン系樹脂粒子を提供することを課題とする。

【解決手段】(メタ)アクリル酸の炭素数2~12の脂肪族多価アルコールエステルに由来する架橋成分で架橋されたポリスチレン系樹脂粒子であり、前記架橋成分が、前記ポリスチレン系樹脂粒子を形成するに使用されるスチレン系単量体100重量部に対し、0.5~10重量部使用され、かつ形成された前記ポリスチレン系樹脂粒子の中心部より表層部に多く存在することを特徴とするポリスチレン系樹脂粒子により上記課題を解決する。

【選択図】図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

(メタ)アクリル酸の炭素数 2 ~ 12 の脂肪族多価アルコールエステルに由来する架橋成分で架橋されたポリスチレン系樹脂粒子であり、

前記架橋成分が、前記ポリスチレン系樹脂粒子を形成するために使用されるスチレン系単量体 100 重量部に対し、0.5 ~ 10 重量部使用され、かつ形成された前記ポリスチレン系樹脂粒子の中心部より表層部に多く存在することを特徴とするポリスチレン系樹脂粒子。

## 【請求項 2】

前記ポリスチレン系樹脂粒子は、赤外分光分析すると、

表層部の吸光度比 X が、中心部の吸光度比 Y より大きい (吸光度比 X 及び Y は、赤外吸収スペクトル中、 $1600\text{ cm}^{-1}$ での吸光度に対する $1730\text{ cm}^{-1}$ での吸光度の比  $D1730 / D1600$  を意味する) 請求項 1 に記載のポリスチレン系樹脂粒子。

## 【請求項 3】

前記ポリスチレン系樹脂粒子は、その中心部より表層部に前記架橋成分が多く存在するように、その製造時にスチレン系単量体自体の重合転化率が 10 ~ 50 % の間に、前記エステルの添加を行って形成されている請求項 1 又は 2 に記載のポリスチレン系樹脂粒子。

## 【請求項 4】

前記架橋成分が、エタンジオール、プロパンジオール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ネオペンタンジオール、ヘキサジオール、ヘプタンジオール、オクタンジオール、ノナンジオール及びポリテトラメチレングリコールから選択される 2 価アルコールと、2 つの (メタ)アクリル酸とのエステルに由来する成分である請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 つに記載のポリスチレン系樹脂粒子。

## 【請求項 5】

前記架橋成分が、ネオペンチルグリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート及びポリテトラメチレングリコールジアクリレートから選択される脂肪族多価アルコールと (メタ)アクリル酸とのエステルに由来する請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 つに記載のポリスチレン系樹脂粒子。

## 【請求項 6】

前記吸光度比 X が、0.2 ~ 2.5 の範囲であり、前記吸光度比 Y が、0 ~ 0.2 の範囲である請求項 2 ~ 5 のいずれか 1 つに記載のポリスチレン系樹脂粒子。

## 【請求項 7】

請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 つに記載のポリスチレン系樹脂粒子の製造方法であって、水性媒体中で、種粒子に、スチレン系単量体及び (メタ)アクリル酸の炭素数 2 ~ 12 の脂肪族多価アルコールエステルを含む単量体混合物を吸収させる工程と、

吸収させた後又は吸収させつつ前記単量体混合物の重合を行うことでポリスチレン系樹脂粒子を得る工程とを含み、

前記ポリスチレン系樹脂粒子は、その中心部より表層部に前記架橋成分が多く存在するように、その製造時にスチレン系単量体自体の重合転化率が 10 ~ 50 % の間に、前記エステルの添加を行って形成されることを特徴とするポリスチレン系樹脂粒子の製造方法。

## 【請求項 8】

(メタ)アクリル酸の炭素数 2 ~ 12 の脂肪族多価アルコールエステルに由来する架橋成分で架橋されたポリスチレン系発泡樹脂粒子であり、

前記架橋成分が、前記ポリスチレン系発泡樹脂粒子を形成するために使用されるスチレン系単量体 100 重量部に対し、0.5 ~ 10 重量部使用され、かつ形成された前記ポリスチレン系発泡樹脂粒子の中心部より表層部に多く存在し、

前記ポリスチレン系発泡樹脂粒子が、1 気室からなる球冠状の中空部分と、複数の気泡からなる球冠状の発泡部分とを備えることを特徴とするポリスチレン系発泡樹脂粒子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

10

20

30

40

50

## 【 0 0 0 1 】

本発明は、ポリスチレン系樹脂粒子、その製造方法及びポリスチレン系発泡樹脂粒子に関する。本発明によれば、特徴的な気泡形態の発泡樹脂粒子を与えるポリスチレン系樹脂粒子及びその製造方法、特徴的な気泡形態を有するポリスチレン系発泡樹脂粒子に関する。

## 【 背景技術 】

## 【 0 0 0 2 】

汎用されている発泡樹脂粒子として発泡ポリスチレン粒子が知られている。発泡ポリスチレン系樹脂は、クッションの詰め物（国際公開第W O 2 0 0 3 / 3 2 7 8 3号）や、発泡成形体の原料として使用されている。

発泡樹脂粒子は、複数の気泡から構成されており、気泡は若干の大小の変動はあるものの、実質的に同じ大きさである。

## 【 先行技術文献 】

## 【 特許文献 】

## 【 0 0 0 3 】

【 特許文献 1 】 国際公開第W O 2 0 0 3 / 3 2 7 8 3号

## 【 発明の概要 】

## 【 発明が解決しようとする課題 】

## 【 0 0 0 4 】

今日、発泡樹脂粒子の用途の多様化に伴い、用途に応じて、気泡の分散形態が異なる発泡樹脂粒子を提供することが望まれている。

## 【 課題を解決するための手段 】

## 【 0 0 0 5 】

本発明の発明者は、鋭意検討の結果、例えば、図 1 の断面写真に示す如き、特徴的な気泡形態の発泡樹脂粒子、及びその発泡樹脂粒子を与えるポリスチレン系樹脂粒子を意外にも見出すことで本発明に至った。

かくして本発明によれば、（メタ）アクリル酸の炭素数 2 ~ 1 2 の脂肪族多価アルコールエステルに由来する架橋成分で架橋されたポリスチレン系樹脂粒子であり、

前記架橋成分が、前記ポリスチレン系樹脂粒子を形成するに使用されるスチレン系単量体 1 0 0 重量部に対し、0 . 5 ~ 1 0 重量部使用され、かつ形成された前記ポリスチレン系樹脂粒子の中心部より表層部に多く存在することを特徴とするポリスチレン系樹脂粒子が提供される。

## 【 0 0 0 6 】

また、本発明によれば、上記ポリスチレン系樹脂粒子の製造方法であって、

水性媒体中で、種粒子に、スチレン系単量体及び（メタ）アクリル酸の炭素数 2 ~ 1 2 の脂肪族多価アルコールエステルを含む単量体混合物を吸収させる工程と、

吸収させた後又は吸収させつつ前記単量体混合物の重合を行うことでポリスチレン系樹脂粒子を得る工程とを含み、

前記ポリスチレン系樹脂粒子は、その中心部より表層部に前記架橋成分が多く存在するように、その製造時にスチレン系単量体自体の重合転化率が 1 0 ~ 5 0 % の間に、前記エステルの添加を行って形成されることを特徴とするポリスチレン系樹脂粒子の製造方法が提供される。

## 【 0 0 0 7 】

更に、本発明によれば、（メタ）アクリル酸の炭素数 2 ~ 1 2 の脂肪族多価アルコールエステルに由来する架橋成分で架橋されたポリスチレン系発泡樹脂粒子であり、

前記架橋成分が、前記ポリスチレン系発泡樹脂粒子を形成するに使用されるスチレン系単量体 1 0 0 重量部に対し、0 . 5 ~ 1 0 重量部使用され、かつ形成された前記ポリスチレン系発泡樹脂粒子の中心部より表層部に多く存在し、

前記ポリスチレン系発泡樹脂粒子が、1 気室からなる球冠状の中空部分と、複数の気泡からなる球冠状の発泡部分とを備えることを特徴とするポリスチレン系発泡樹脂粒子が提

10

20

30

40

50

供される。

【発明の効果】

【0008】

本発明によれば、特徴的な気泡形態の発泡樹脂粒子を与えるポリスチレン系樹脂粒子を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】実施例1のポリスチレン系発泡樹脂粒子の断面写真である。

【図2】実施例1のポリスチレン系樹脂粒子のマッピングイメージである。

【図3】実施例1のポリスチレン系樹脂粒子の中心からの距離と、吸光度比との関係を示すグラフである。

10

【発明を実施するための形態】

【0010】

(1) ポリスチレン系樹脂粒子

本発明のポリスチレン系樹脂粒子は、(メタ)アクリル酸の炭素数2~12の脂肪族多価アルコールエステルに由来する架橋成分が、中心部より表層部に多く存在(偏在)している粒子である。このポリスチレン系樹脂粒子を発泡させると、図1の断面写真に示す如き特徴的な気泡形態の発泡樹脂粒子を得ることができる。

( (メタ)アクリル酸の炭素数2~12の脂肪族多価アルコールエステルに由来する架橋成分)

20

炭素数2~12の脂肪族多価アルコールは、2以上の(メタ)アクリル酸とエステル結合できさえすれば特に限定されない。多価アルコールとしては、例えば、エタンジオール(エチレングリコール)、プロパンジオール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ネオペンタンジオール、ヘキサジオール、ヘプタンジオール、オクタンジオール、ノナンジオール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等の2価アルコール、グリセロール等の3価以上のアルコールが挙げられる。

【0011】

上記多価アルコールの内、エステル化後のポリスチレンへの吸収性の観点から、複数の水酸基間の脂肪族基が、炭素数2~10の炭化水素基である脂肪族アルコールが好ましい。このような脂肪族アルコールとしては、例えば、エタンジオール、ネオペンチルグリコール等が挙げられる。また、ポリエーテルグリコール(例えば、ポリテトラメチレングリコール)も好適である。

30

更に、好ましいエステルとしては、エチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ポリテトラメチレングリコールジアクリレート等が挙げられる。

【0012】

上記架橋成分の含有量は、スチレン系単量体100重量部に対して、0.5~10重量部である。0.5重量部未満では気泡形態を変化させることができないことがあり、10重量部より多い場合では発泡性が低下することがある。好ましい含有量は1~8重量部であり、より好ましい含有量は2~5重量部である。

40

なお、ポリスチレン系樹脂粒子を構成する各成分の含有量は、ポリスチレン系樹脂粒子の製造に使用される各成分に対応する各単量体の使用量とほぼ一致している。

【0013】

(スチレン系単量体)

ポリスチレン系樹脂粒子は、上記架橋成分及びスチレン系単量体に由来する成分を含む樹脂から構成される。

スチレン系単量体としては、特に限定されず、公知のスチレン又はスチレン誘導体をいづれも使用できる。スチレン誘導体としては、*n*-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、*i*-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

50

い。

【0014】

スチレン系単量体に由来する成分は、スチレン系単量体と共重合可能なビニル系単量体に由来する成分を含んでいてもよい。ビニル系単量体としては、例えば、 $\alpha$ -メチルスチレン、(メタ)アクリロニトリル、メチル(メタ)アクリレート等が挙げられる。これら他の単量体は、単独で用いられても、併用されてもよい。

【0015】

他の単量体を使用する場合、他の単量体に由来する成分の含有量は、スチレン系単量体が、他の単量体との合計に対して、主成分となる量(例えば、50重量%以上)であることが好ましい。

10

【0016】

(吸光度比)

ポリスチレン系樹脂粒子は、中心部の吸光度比 $Y$ より大きい表層部の吸光度比 $X$ を有することが好ましい。この球光度比 $X$ と $Y$ との関係は、表層部に中心部より多く架橋成分を含むことを表している。

吸光度比 $X$ 及び $Y$ は、赤外分光分析による赤外吸収スペクトル中、 $1600\text{ cm}^{-1}$ での吸光度に対する $1730\text{ cm}^{-1}$ での吸光度の比 $D_{1730}/D_{1600}$ を意味している。

上記関係を有するポリスチレン系樹脂粒子を発泡させることで、1気室からなる球冠状の中空部分と、複数の気泡からなる球冠状の発泡部分とを備える発泡ポリスチレン系樹脂粒子を提供できる。なお、表層部は、粒子表面から深さ数 $\mu\text{m}$ (例えば、 $6\mu\text{m}$ )までの領域を含む。一方、中心部は、粒子の中心を含む断面において、中心から半径30%以内の領域を意味する。

20

吸光度比 $X$ は、吸光度比 $Y$ より、0.1以上大きいことが好ましく、0.3以上大きいことがより好ましく、0.5以上大きいことが更に好ましい。上限( $X - Y$ )は、2.4以下であることが好ましい。

また、吸光度比 $X$ は、0.2~2.5の範囲であることが好ましい。吸光度比 $X$ が0.2未満の場合は気泡形態を変化させることができないことがある。一方、2.5より大きい場合発泡性の低下が発生することがある。吸光度比 $X$ は、0.3~2.2の範囲であることがより好ましく、0.5~2.0の範囲であることが更に好ましい。

更に、吸光度比 $Y$ は、0~0.2の範囲であることが好ましい。吸光度比 $Y$ が0.2より大きい場合、発泡粒子形状を変化させられないことがある。吸光度比 $Y$ は、0~0.1の範囲であることがより好ましい。

30

【0017】

ここで、本発明における赤外分光分析とは、全反射吸収(Attenuated Total Reflectance)を利用する一回反射型ATR法により赤外吸収スペクトルを測定する分析方法である。この分析方法は、高い屈折率を持つATRプリズムを試料に密着させ、ATRプリズムを通して赤外線を試料に照射し、ATRプリズムからの射出光を分光分析する方法である。

ATR法赤外分光分析は、試料とATRプリズムとを密着させるだけでスペクトルを測定できるという簡便さ、深さ数 $\mu\text{m}$ までの表面分析が可能である等の理由で高分子材料等の有機物をはじめ、種々の物質の表面分析に広く利用されている。

40

なお、赤外吸収スペクトルから得られる $1730\text{ cm}^{-1}$ での吸光度 $D_{1730}$ は、上記架橋成分に含まれるエステル基の $\text{C}=\text{O}$ 間の伸縮振動に由来する $1730\text{ cm}^{-1}$ 付近に現われるピークの高さをいう。また、赤外吸収スペクトルから得られる $1600\text{ cm}^{-1}$ での吸光度 $D_{1600}$ は、ポリスチレン系樹脂に含まれるベンゼン環の面内振動に由来する $1600\text{ cm}^{-1}$ 付近に現われるピークの高さをいう。

【0018】

吸光度比から上記架橋成分とスチレン系単量体由来の成分との組成割合を求めることが可能である。例えば、吸光度比が0.35の場合には、上記架橋成分が約1.2~1.7重量%、スチレン系単量体由来の成分が約98.3~98.8重量%、吸光度比が2.0

50

0 の場合には上記架橋成分が約 8 . 0 ~ 1 2 . 0 重量%であると算出できる。

【 0 0 1 9 】

(他の成分)

ポリスチレン系樹脂粒子には、物性を損なわない範囲内において、可塑剤、難燃剤、難燃助剤、結合防止剤、気泡調整剤、充填剤、滑剤、着色剤等の添加剤を添加してもよい。

(ポリスチレン系樹脂粒子の形状)

ポリスチレン系樹脂粒子の形状は、特に限定されないが、例えば、球状、円柱状、立方体状、不定形状等が挙げられる。また、粒子径は、0 . 3 ~ 1 . 5 mm が好ましく、0 . 6 ~ 1 . 2 mm がより好ましい。

【 0 0 2 0 】

(2) ポリスチレン系樹脂粒子の製造方法

ポリスチレン系樹脂粒子の製造方法は、中心部より表層部に架橋成分を多く存在させることができさえすれば、特に限定されない。例えば、水性懸濁液中で、種粒子(例えば、ポリスチレン系樹脂粒子)に、単量体混合物を吸収させる工程と、吸収させた後又は吸収させつつ単量体混合物の重合を行う工程とを含む、いわゆるシード重合法により製造することが簡便である。単量体混合物とは、上記(メタ)アクリル酸の炭素数 2 ~ 1 2 の脂肪族多価アルコールエステル、スチレン系単量体及び任意に他の単量体からなる混合物である。

なお、種粒子にポリスチレン系樹脂粒子を使用する場合、スチレン系単量体に由来する成分の含有量には、種粒子の量も含まれる。

【 0 0 2 1 】

(種粒子)

種粒子製造用のスチレン系単量体としては、特に限定されず、公知のスチレン又はスチレン誘導体をいずれも使用できる。スチレン誘導体としては、*n*-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、*i*-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。

【 0 0 2 2 】

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てもよい。ビニル系単量体としては、例えば、*n*-メチルスチレン、(メタ)アクリロニトリル、メチル(メタ)アクリレート等が挙げられる。これら他の単量体は、単独で用いられても、併用されてもよい。

他の単量体を使用する場合、他の単量体の使用量は、スチレン系単量体が、他の単量体との合計に対して、主成分となる量(例えば、50重量%以上)であることが好ましい。

【 0 0 2 3 】

また、種粒子は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る。

【 0 0 2 4 】

種粒子の平均粒子径は、作製するポリスチレン系樹脂粒子の平均粒子径等に応じて適宜調整できる。例えば、種粒子の平均粒子径は、ポリスチレン系樹脂粒子の平均粒子径の 40 ~ 80 % とすることができる。具体的には、平均粒子径が 1 . 0 mm のポリスチレン系樹脂粒子を作製する場合には、平均粒子径が 0 . 4 ~ 0 . 8 mm 程度の種粒子を用いることが好ましい。

種粒子の重量平均分子量は、特に限定されないが、15万 ~ 70万が好ましく、更に好ましくは 20万 ~ 50万である。

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。

【 0 0 2 5 】

種粒子は、懸濁重合法やカットする方法で得られた粒子に、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。水性媒体としては、

10

20

30

40

50

水、水と水溶性溶媒（例えば、低級アルコール）との混合媒体が挙げられる。この方法で用いられるスチレン系単量体の量は、粒子100重量部に対して、7.0～100.0重量部の範囲とできる。7.0重量部未満の場合は成形時の耐熱性が低下することがあり、100.0重量部を超えると発泡性が低下することがある。

#### 【0026】

スチレン系単量体としては、スチレン、又はスチレン誘導体が挙げられる。スチレン誘導体としては、*n*-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、*i*-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。これらの中でもスチレンが好ましい。

スチレン系単量体の重合は、例えば、60～150 で、2～20時間加熱することにより行うことができる。

#### 【0027】

スチレン系単量体は、通常重合開始剤の存在下で重合する。重合開始剤は、通常スチレン系単量体と同時に懸濁重合法やカットする方法で得られた粒子に含浸させる。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ているものであれば、特に限定されない。例えば、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-2-エチルヘキサノエート、ラウリルパーオキサイド、*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-*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ハイドロテレフタレート等の有機過酸化物、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスジメチルパレロニトリル等のアゾ化合物等が挙げられ、得られるポリスチレン系樹脂の $Z$ 平均分子量 $M_z$ や重量平均分子量 $M_w$ を調整して残存単量体を低減させるために、10時間の半減期を得るための分解温度が80～120にある異なった二種以上の重合開始剤を併用することが好ましい。なお、重合開始剤は単独で用いても二種以上併用してもよい。重合開始剤の使用量は、スチレン系単量体100重量部に対して、例えば0.01～2.00重量部の範囲である。

#### 【0028】

更に、スチレン系単量体の小滴及び種粒子を水性媒体中に分散させるために、懸濁安定剤を用いてもよい。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、特に限定されない。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、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。懸濁安定剤の使用量は、種粒子100重量部に対して、例えば0.1～5.0重量部の範囲である。

#### 【0029】

懸濁安定剤として難溶性無機化合物を用いる場合には、アニオン界面活性剤を併用するのが好ましい。このようなアニオン界面活性剤としては、例えば、脂肪酸石鹸、*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、*n*-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。界面活性剤の使用量は、懸濁安定剤100重量部に対して、例えば0.2～20.0重量部の範囲である。

#### 【0030】

（単量体混合物の吸収・重合工程）

水性媒体中で、種粒子に単量体混合物を吸収させる。また、単量体混合物の重合は、単量体混合物を吸収させた後に行ってもよく、吸収させつつ行ってもよい。重合によりポリスチレン系樹脂粒子が得られる。

10

20

30

40

50

ここで、エステルは、スチレン系単量体自体の重合転化率が10～50%の間に吸収されることが好ましい。この期間にエステルを吸収させることで、以下で説明する、特異な形状のポリスチレン系発泡樹脂粒子を容易に得ることができる。エステルは、スチレン系単量体自体の重合転化率が15～45%の間に吸収されることがより好ましく、20～40%の間に吸収されることが更に好ましい。

ここで、重合転化率とは、スチレン系単量体の全量を100として、測定時点で既に重合したスチレン系単量体の割合を意味する。

#### 【0031】

水性媒体としては、水、水と水溶性溶媒（例えば、低級アルコール）との混合媒体が挙げられる。また、重合開始剤、懸濁安定剤及び界面活性剤を、上記項目（1）と同様、使用してもよい。また、単量体混合物の重合も、上記項目（1）と同様の条件で行うことができる。

吸収は、重合させつつ行わない場合、5～80 で、1～30時間かけて行うことができる。

重合は、使用する単量体種、重合開始剤種、重合雰囲気種等により異なるが、例えば、60～150 の加熱を、1～10時間維持することにより行うことができる。

#### 【0032】

##### （3）ポリスチレン系発泡樹脂粒子

（ポリスチレン系発泡樹脂粒子の構成）

ポリスチレン系発泡樹脂粒子（以下、発泡粒子）は、（メタ）アクリル酸の炭素数2～12の脂肪族多価アルコールエステルに由来する架橋成分及びスチレン系単量体に由来する成分を含んでいる。これら成分は、上記ポリスチレン系樹脂粒子の欄で説明した成分と同一である。

次に、発泡粒子は、架橋成分を、スチレン系単量体100重量部に対して、0.5～10重量部含んでいる。含有範囲の理由、好ましい含有範囲及びより好ましい含有範囲は、上記ポリスチレン系樹脂粒子の欄で説明したものと同一である。

#### 【0033】

また、発泡粒子は、中心部より表層部に架橋成分が多く存在する。この架橋成分の存在具合が、以下で説明する特異な発泡粒子の形状に関連していると発明者等は考えている。

更に、発泡粒子は、1気室からなる球冠状の中空部分と、複数の気泡からなる球冠状の発泡部分とを備えている。ここで、球冠とは、球を一平面で切ったときの形状を意味する。球の一平面での切断面（以下、底面と称する）は、厳密な平坦面でなくてもよく、底面と球の外周が交わる部位周辺で中空部分側及び/又は発泡部分側に湾曲していてもよい。この形状は、例えば、図1に代表される断面を有している。図1では、上部が1気室からなる球冠状の中空部分であり、下部が複数の気泡からなる球冠状の発泡部分である。このような形状の発泡粒子は、従来報告されていないと発明者等は考えている。

#### 【0034】

中空部分は、特に限定されないが、球冠の底面と略直交し、かつ発泡粒子の中心部を略通る平面で切断した、図1に示すような断面において、10～80%の割合を占めることが好ましい。中空部分は、20～70%を占めることがより好ましい。

発泡粒子の形状は、球状又は略球状であることが好ましい。また、平均粒子径は、0.8～4.0mmであることが好ましい。更に、発泡粒子の嵩倍数は、5～40倍であることが好ましい。

#### 【0035】

（ポリスチレン系発泡樹脂粒子の製造方法）

ポリスチレン系樹脂粒子に発泡剤を含浸させることで、発泡性粒子を得、発泡性粒子を発泡させることで嵩倍数5～40の発泡粒子を製造できる。

発泡剤の含浸は、重合させた後に行ってもよく、重合させつつ行ってもよい。

含浸は、それ自体公知の方法により行うことができる。例えば、重合中での含浸は、重合反応を密閉容器中で行い、容器中に発泡剤を圧入することにより行うことができる。重

10

20

30

40

50

合終了後の含浸は、密閉容器中で、発泡剤を圧入することにより行われる。

【0036】

発泡剤は、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、特に限定されない。例えば、プロパン、イソブタン、*n*-ブタン、イソペンタン、ネオペンタン、*n*-ペンタン等の炭素数5以下の脂肪族炭化水素等の発泡剤（物理型発泡剤）が挙げられる。この内、イソブタン、*n*-ブタン等のブタン系発泡剤が好ましい。

発泡剤の発泡性ポリスチレン系樹脂粒子中における含有量は、少ないと、所望の密度の発泡成形体を得られ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小さくなるため、発泡成形体の外観性が低下することがある。また、多いと、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ため、生産性が低下することがある。これらの観点から、含有量は2.5～7.0重量%の範囲が好ましく、2.7～6.0重量%の範囲がより好ましい。

なお、発泡性ポリスチレン系樹脂粒子中における発泡剤の含有量は、発泡性ポリスチレン系樹脂粒子を150の熱分解炉に入れ、この熱分解炉で発生した炭化水素量をクロマトグラフにて測定することで入手できる。

なお、発泡助剤を発泡剤と併用してもよい。

【0037】

ポリスチレン系樹脂粒子に発泡剤及び任意に発泡助剤を含浸させる際の温度は、低いと、ポリスチレン系樹脂粒子に発泡剤及び発泡助剤を含浸させるのに要する時間が長くなって生産効率が低下することがあり、又、高いと、ポリスチレン系樹脂粒子同士が融着して結合粒が発生することがある。よって、60～120が好ましく、70～100がより好ましい。

発泡性粒子は、公知の方法で発泡させることで発泡粒子とすることができる。発泡用の加熱媒体は水蒸気が好適に使用できる。

【0038】

（ポリスチレン系発泡樹脂粒子の用途）

本発明のポリスチレン系発泡樹脂粒子は、その特徴的な気泡形態から、クッションの充填物だけではなく、玩具において液体中に分散させることで視覚上（光学上）の効果を狙った粒子等に使用できる。

【実施例】

【0039】

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「%」は重量基準である。

以下の実施例及び比較例における各種測定値は、次の測定方法により測定した。

【0040】

<平均粒子径>

試料約50gをロータップ型篩振とう機（飯田製作所社製）を用いて、篩目開き3.35mm、2.80mm、2.36mm、2.00mm、1.70mm、1.40mm、1.18mm、1.00mm、0.85mm、0.71mm、0.60mm、0.50mm、0.425mm、0.355mm、0.300mm、0.250mm、0.212mm、0.180mmのJIS標準篩で5分間分級する。篩網上の試料重量を測定し、その結果から得られた累積重量分布曲線を元にして累積重量が50%となる粒子径（メディアン径）を平均粒子径として求める。

【0041】

<吸光度比>

（1）粒子表層部の吸光度比X（D1730/D1600）は下記の要領で測定される。

即ち、無作為に選択した10個の各粒子の表面について、ATR法赤外分光分析により粒子表層分析を行って赤外吸収スペクトルを得る。この分析では、粒子表面から数μmま

での深さの範囲の赤外吸収スペクトルが得られる。

各赤外吸収スペクトルから吸光度比 ( $D_{1730} / D_{1600}$ ) をそれぞれ算出し、表面について算出した吸光度比の相加平均を吸光度比  $X$  とする。

吸光度  $D_{1730}$  及び  $D_{1600}$  は、Nicolet 社から商品名「フーリエ変換赤外分光分析計 MAGNA 560」で販売されている測定装置を用いて測定する。

【0042】

なお、赤外吸収スペクトルから得られる  $1600 \text{ cm}^{-1}$  での吸光度  $D_{1600}$  は、ポリスチレン系樹脂に含まれるベンゼン環の面内振動に由来する  $1600 \text{ cm}^{-1}$  付近に現れるピークの高さをいう。

また、赤外吸収スペクトルから得られる  $1730 \text{ cm}^{-1}$  での吸光度  $D_{1730}$  は、架橋成分に含まれるエステル基の  $C=O$  間の伸縮振動に由来する  $1730 \text{ cm}^{-1}$  付近に現れるピークの高さをいう。

【0043】

(2) 粒子中心部の吸光度比  $Y$  ( $D_{1730} / D_{1600}$ ) は下記の要領で測定される。

即ち、無作為に選択した 10 個の各粒子の中心を通過して切断した粒子スライスサンプルについて、顕微 IR イメージングによる断面マッピング測定により粒子スライスサンプル全体の赤外吸収スペクトルの吸光度比イメージを得る。

各赤外吸収スペクトルから中心部の吸光度  $D_{1730}$  及び  $D_{1600}$  をそれぞれ抽出し、吸光度比 ( $D_{1730} / D_{1600}$ ) を算出する。算出した吸光度比の相加平均を吸光度比  $Y$  とする。中心部は、粒子の中心を含む粒子スライスサンプルにおいて、中心から半径 30% 以内の領域を意味する。

吸光度  $D_{1730}$  及び  $D_{1600}$  は、Perkin Elmer 社から商品名「高速 IR イメージングシステム Spectrum Spotlight 300」で販売されている装置を用いて粒子断面のイメージング図を得、このイメージング図中の粒子の中心部にて観察された赤外吸収スペクトルから得られる。

【0044】

< 球冠状の中空部分が占める割合 >

発泡粒の中心を通過するように切断した断面を撮影し、その長さが最大となるように中空部分の外周上の 2 点を結んだ直線の長さを  $a$  とし、発泡粒の半径を  $r$  とし、 $a$  と円周の交点と中心を結んだ角度を  $\theta$  とする。球冠状の中空部分が占める割合を  $S$  とし、 $S$  は以下の式により算出される。

$$S = \{ \pi \times r^2 \times (\theta / 360) - a \times r \times \cos(\theta / 2) / 2 \} / (\pi \times r^2) \times 100$$

【0045】

< 嵩倍数 >

発泡粒子の嵩倍数は、JIS K6911:1995 年「熱硬化性プラスチック一般試験方法」に準拠して測定する。具体的は、まず、発泡粒子を測定試料として  $W \text{ g}$  採取し、この測定試料をメスシリンダー内に自然落下させる。メスシリンダー内に落下させた測定試料の体積  $V \text{ cm}^3$  を JIS K6911 に準拠した見掛け密度測定器を用いて測定する。

$W \text{ g}$  及び  $V \text{ cm}^3$  を下記式に代入することで、発泡粒子の嵩密度を算出する。

発泡粒子の嵩密度 ( $\text{g} / \text{cm}^3$ ) = 測定試料の質量 ( $W$ ) / 測定試料の体積 ( $V$ )

嵩倍数は嵩密度の逆数である。

< 総合評価 >

発泡倍数が 5 倍を超え、且つ中空占有率が 10 ~ 80% の範囲にあるものを  $\theta$  とし、どちらか一方でも満たさない場合は  $x$  として評価した。

【0046】

実施例 1

(種粒子の製造)

内容量 100 リットルの攪拌機付き重合容器に、水 40000 g、懸濁安定剤として第

10

20

30

40

50

三リン酸カルシウム 100 g 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カルシウム 2.0 g を供給し攪拌しながらスチレン 40000 g 並びに重合開始剤としてベンゾイルパーオキサイド 96.0 g 及び t - ブチルパーオキシベンゾエート 28.0 g を添加した上で 90 に昇温して重合した。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。

#### 【0047】

( 重合工程 )

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 ~ 0.71 mm のポリスチレン系樹脂粒子 ( b ) を得た。

次に、内容量 5 リットルの攪拌機付き重合容器内に、水 2000 g、前記ポリスチレン系樹脂粒子 ( b ) 500 g、懸濁安定剤としてピロリン酸マグネシウム 6.0 g 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カルシウム 0.3 g を供給して攪拌しながら 72 に昇温した。

次に、重合開始剤としてベンゾイルパーオキサイド 4.5 g 及び t - ブチルパーオキシベンゾエート 1.1 g をスチレン 210 g に溶解させたものを前記 5 リットルの重合容器に供給してから、72 で 60 分保持して反応液を得た ( 第 1 重合工程 )。

60 分経過後に反応液を 110 まで 150 分で昇温しつつ、かつスチレン 1230 g とネオペンチルグリコールジアクリレート 60 g の混合モノマーを 150 分で重合容器内にポンプで一定量ずつ供給した ( 第 2 重合工程 )。次いで、120 に昇温して 2 時間経過後に冷却し、ポリスチレン系樹脂粒子 ( c ) を得た。

得られた樹脂粒子のマッピングイメージを図 2 に、粒子中心からの距離と吸光度比との関係を図 3 に示す。

図 2 及び図 3 から、樹脂粒子は表層部に架橋成分がリッチに存在していることが分かる。図 2 では、表層部から中心部へ向かって吸光度比が低下していることが色分けされて示されている。

#### 【0048】

( 発泡剤含浸 )

続いて、別の内容量 5 リットルの攪拌機付き重合容器に、水 2200 g、ポリスチレン系樹脂粒子 ( c ) 1800 g、懸濁安定剤としてピロリン酸マグネシウム 6.0 g 及びドデシルベンゼンスルホン酸カルシウム 0.4 g を供給して攪拌しながら 70 に昇温した。次に、発泡助剤としてシクロヘキサン 9.0 g を重合容器内に入れて密閉し 100 に昇温した。次に、揮発性発泡剤として n - ブタン 144 g をポリスチレン系樹脂粒子 ( c ) が入った重合容器内に圧入して 3 時間保持することで発泡性ポリスチレン系樹脂粒子を得た。保持後、30 以下まで冷却した上で、発泡性ポリスチレン系樹脂粒子を重合容器内から取り出し、乾燥させた上で 13 の恒温室内に 5 日間放置した。

#### 【0049】

( 発泡 )

続いて、ジンクステアレート及びヒドロキシステアリン酸トリグリセリドからなる表面処理剤で、発泡性粒子の表面を被覆処理した。処理後、発泡粒子を発泡装置にて 15 倍の嵩密度に発泡させた後、20 で 24 時間熟成することで、発泡粒子を得た。

得られた発泡粒子の断面顕微鏡写真を図 1 に示す。図 1 には、発泡粒子が、1 気室からなる球冠状の中空部分と、複数の気泡からなる球冠状の発泡部分とを有することが示されている。

#### 【0050】

実施例 2

第 2 重合工程に使用するスチレンモノマーを 1130 g、ネオペンチルグリコールジアクリレートを 160 g に変更したこと以外は実施例 1 と同様にして樹脂粒子、予備発泡粒子を得た。発泡粒子は 1 気室からなる球冠状の中空部分と、複数の気泡からなる球冠状の発泡部分とを有していた。

実施例 3

10

20

30

40

50

第2重合工程に使用するスチレンモノマーを1270g、ネオペンチルグリコールジアクリレート(EGDMA)を20gに変更したこと以外は実施例1と同様にして樹脂粒子、予備発泡粒子を得た。発泡粒子は1気室からなる球冠状の中空部分と、複数の気泡からなる球冠状の発泡部分とを有していた。

#### 実施例4

ネオペンチルグリコールジアクリレート(EGDMA)をエチレングリコールジアクリレート(EGDMA)に変更したこと以外は実施例1と同様にして樹脂粒子、予備発泡粒子を得た。発泡粒子は1気室からなる球冠状の中空部分と、複数の気泡からなる球冠状の発泡部分とを有していた。

#### 【0051】

##### 比較例1

第2重合工程に使用するスチレンモノマーを1285g、ネオペンチルグリコールジアクリレート(EGDMA)を5gに変更したこと以外は実施例1と同様にして樹脂粒子、予備発泡粒子を得た。得られた発泡粒子は内部に均一に気泡が形成され、中空状の発泡粒とならなかった。

。

##### 比較例2

第2重合工程に使用するスチレンモノマーを990g、ネオペンチルグリコールジアクリレート(EGDMA)を300gに変更したこと以外は実施例1と同様にして樹脂粒子を得た。この樹脂粒子を使用して予備発泡粒子を得ようとしたが、十分発泡できなかった。これは架橋が進行しすぎたためであると考えられる。

実施例及び比較例の結果を表1にまとめて示す。

#### 【0052】

【表 1】

		実施例				比較例			
		1	2	3	4	1	2	3	4
樹脂粒子	第1重合工程	種粒子量 (g)	500	500	500	500	500	500	500
	第2重合工程	スチレン系単量体量 (g)	210	210	210	210	210	210	210
		多官能単量体種	NPGDA	NPGDA	NPGDA	EGDMA	NPGDA	NPGDA	NPGDA
		多官能単量体添加量 (g)	60	160	20	60	5	300	300
多官能単量体由来成分含有量 (wt%)	スチレン系単量体量 (g)	1230	1130	1270	1230	1285	990	990	
	吸光度比	3	8	1	3	0.25	15	15	
	発泡性評価	表層部 (X)	0.661	1.736	0.231	0.71	0.181	3.241	3.241
		中心部 (Y)	0.138	0.142	0.141	0.133	0.135	0.144	0.144
発泡粒子	発泡性評価	発泡倍数	15	8	22	18	40	—	—
		発泡粒子形状	中空	中空	中空	中空	非中空	—	—
		中空占有率 (%)	35	22	28	36	—	—	—
総合評価		○	○	○	○	×	×	×	

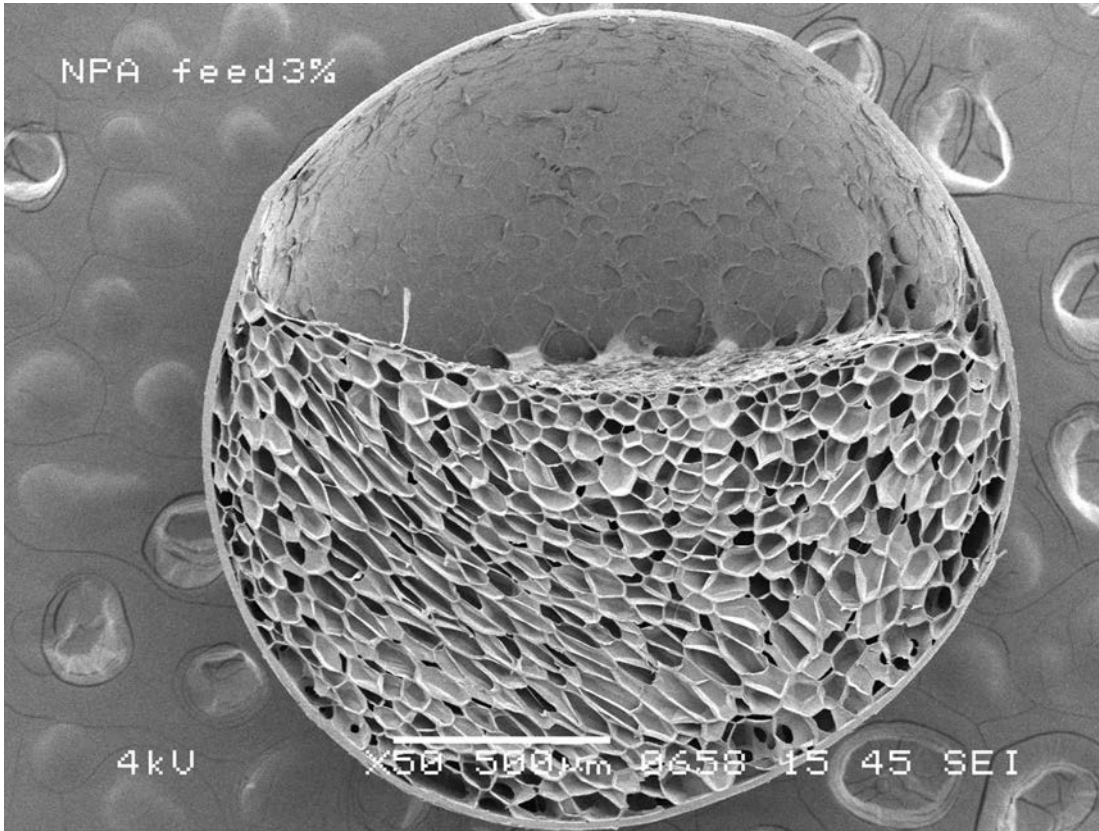
10

20

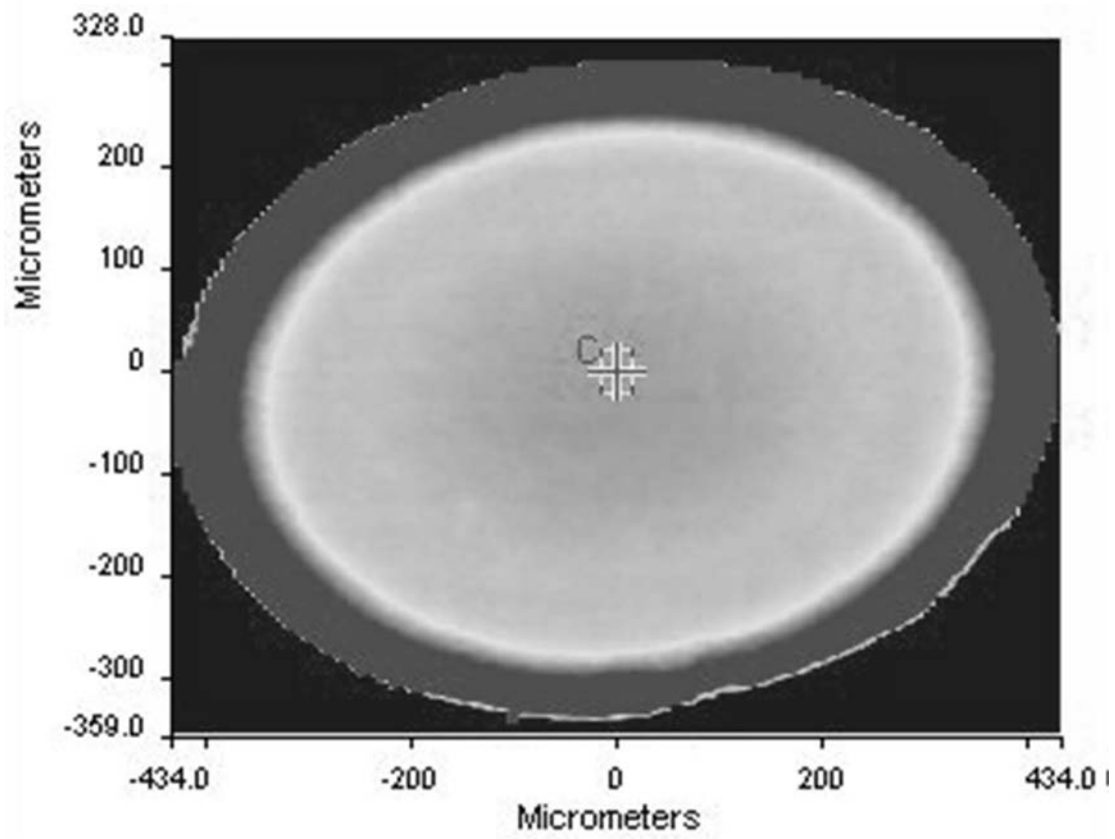
30

40

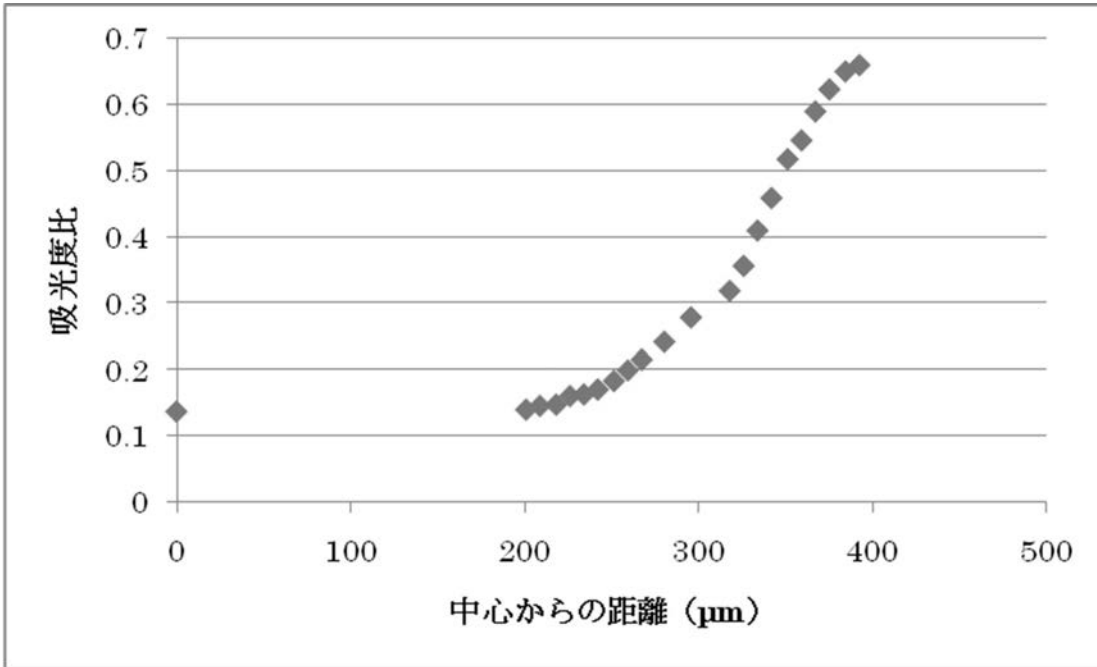
【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】



---

フロントページの続き

(72)発明者 高野 雅之

滋賀県甲賀市水口町泉 1 2 5 9 番地 積水化成工業株式会社内

Fターム(参考) 4F074 AA13 AE06 BA35 BA37 CC04X CC10X CC22X CC32Y CC34X CC34Y  
DA02 DA24 DA33 DA45  
4J011 AA05 AB01 AC03 BA05 BB09 BB10 DA03 JA04 JA13 JB02  
JB08 JB16 JB26  
4J026 AA17 BA05 BA36 BB03 DA03 DA07 DA15 DB03 DB08 DB13  
DB24 FA04 FA07 GA01 GA06