

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012 年 9 月 13 日(13.09.2012)



(10) 国際公開番号

WO 2012/121084 A1

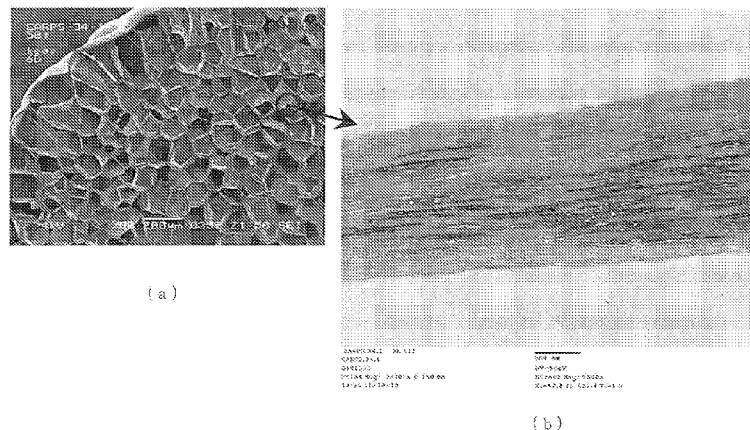
- (51) 国際特許分類:
C08J 9/18 (2006.01) C08L 33/08 (2006.01)
C08L 25/06 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/055122
- (22) 国際出願日: 2012 年 2 月 29 日(29.02.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2011-047791 2011 年 3 月 4 日(04.03.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 積水
化成工業株式会社 (SEKISUI PLASTICS CO.,
LTD.) [JP/JP]; 〒5300047 大阪府大阪市北区西天満
二丁目 4 番 4 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 筒井 恭孝
(TSUTSUI, Yasutaka) [JP/JP]; 〒5280056 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 Shiga (JP). 寺崎 慎悟 (TERASAKI, Shingo)
[JP/JP]; 〒5280056 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 Shiga (JP).
- (74) 代理人: 野河 信太郎, 外 (NOGAWA, Shintaro et
al.); 〒5300047 大阪府大阪市北区西天満 5 丁目 1
6-3 西天満ファイビル 野河特許事務所
Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO,
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS,
JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST,
SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,
MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシ
ア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨー
ロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,
ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,
MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: EXPANDED COMPOSITE POLYSTYRENE RESIN PARTICLES AND MOLDED FOAM THEREOF

(54) 発明の名称: 複合ポリスチレン系樹脂発泡粒子及びその発泡成形体

[図1]



(57) Abstract: Expanded composite polystyrene resin particles which each have a plurality of cells and comprise membranes which separate the plurality of cells, the membranes comprising a polystyrene resin that constitutes a continuous phase and fine poly(alkyl acrylate) resin particles that have been dispersed in the continuous phase and constitute a dispersed phase, the polystyrene resin having been combined with the fine poly(alkyl acrylate) resin particles, wherein the dispersed phase is present in the form of a plurality of layers stacked in the thickness direction of the membrane in a section of each membrane of the expanded composite polystyrene resin particle.

(57) 要約: 複数の気泡とそれらを区画する気泡膜を有し、前記気泡膜が連続相を形成するポリスチレン系樹脂と、前記連続相中に分散されて分散相を形成するポリアクリル酸アルキルエステル系樹脂微粒子とを含み、前記ポリスチレン系樹脂が前記ポリアクリル酸アルキルエステル系樹脂微粒子で複合化された複合ポリスチレン系樹脂発泡粒子であり、前記分散相が、前記複合ポリスチレン系樹脂発泡粒子の気泡膜断面の気泡膜厚み方向に複数でかつ層状に存在する複合ポリスチレン系樹脂発泡粒子。

WO 2012/121084 A1



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

複合ポリスチレン系樹脂発泡粒子及びその発泡成形体

技術分野

[0001] 本発明は、複合ポリスチレン系樹脂発泡粒子及びその発泡成形体に関する。本発明によれば、高発泡倍率でも耐衝撃性に優れ、外観も良好な発泡成形体となる複合ポリスチレン系樹脂発泡粒子を提供できる。

背景技術

[0002] ポリスチレン系樹脂からなる発泡成形体は、優れた緩衝性及び断熱性を有しかつ成形が容易であることから、包装材や断熱材として多用されている。しかしながら、耐衝撃性や柔軟性が不十分であるため、割れや欠けが発生し易く、例えば精密機器製品の包装等には適さないという問題がある。

一方、ポリプロピレン系樹脂からなる発泡成形体は、耐衝撃性や柔軟性に優れた発泡成形体ではあるが、その成形時に大掛かりな設備を必要とする。また、樹脂の性質上、発泡粒子の形態で原料メーカーから成形加工メーカーに輸送しなければならず、嵩高いものを輸送することになり、製造コストが上昇するという問題がある。

[0003] 近年、ポリスチレン系樹脂からなる発泡体よりも耐衝撃性及び柔軟性が改良され、かつ成形が容易なゴム変性スチレン系樹脂発泡成形体、すなわちポリスチレン系樹脂にブタジエンゴム等の弾性体を配合したハイインパクトポリスチレン樹脂（以下「HIPS」ともいう）を用いた発泡成形体が提案されている（例えば、特開昭56-67344号公報（特許文献1）、特許第2841303号公報（特許文献2）、特許第4101379号公報（特許文献3）及び特開平3-182529号公報（特許文献4）参照）。

[0004] 例えば、特許文献1には、ポリスチレン中に非配向性のゴム粒子を分散させた樹脂からなる、耐衝撃性の改善された発泡粒子が開示されている。

しかしながら、ゴム粒子が非配向性であるために、ゴム粒子の変形が起こ

り難く、発泡体を形成する薄い気泡膜中ではゴム粒子が気泡膜面から露出し易く、特に発泡倍率の高い予備発泡粒子においてはゴム粒子の露出により発泡剤ガスの保持性が不十分になるという問題がある。

[0005] また、特許文献2には、HIPSと水素添加したスチレンーブタジエンのブロック共重合体とを機械的に混合した樹脂の発泡体が開示されている。

しかしながら、この発泡体では機械的に混合したゴム成分を含むために、混合されたゴム成分の分散が不十分であると、発泡体気泡膜のゴム成分の分散が不均一になり、気泡が連通化（連続気泡化）し易いという問題がある。この傾向は特に高倍率発泡させた時に著しく、高倍発泡粒子の膨張力が低下して、発泡成形体には粒子間空隙が生じ、発泡成形体の外観が劣るものになる。また、この発泡成形体の耐衝撃性は、従来のポリスチレン系発泡成形体に比べて向上しているものの、依然実用上不十分なレベルである。

[0006] また、特許第3462775号公報（特許文献5）には、ポリスチレン系樹脂からなる連続相に、ポリスチレン系樹脂を内包するジエン系ゴムの粒子が分散したゴム変性スチレン系樹脂組成物の発泡成形体が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開昭56-67344号公報

特許文献2：特許第2841303号公報

特許文献3：特許第4101379号公報

特許文献4：特開平3-182529号公報

特許文献5：特許第3462775号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 本来、HIPSは、ポリスチレン系樹脂の耐衝撃性を向上させたものであるにもかかわらず、上記の従来技術に開示されたポリスチレン系樹脂発泡成形体は、特に発泡倍率の高い発泡成形体を得ようとした場合、収縮等により

発泡成形体の外観の悪化のみならず、耐衝撃性も低下した。このため、高い発泡倍率で発泡成形体を使用することができず、包装材料の省資源化に限界があった。これは、HIPSを使用して発泡性ポリスチレン系樹脂粒子を製造した場合、配合したブタジエンゴム等の弾性体に柔軟性が乏しいと、特に発泡倍率が高い場合には、発泡粒子の気泡膜の厚みが薄くなるために、気泡膜中にうまく配向できず、ゴム粒子が気泡膜面から露出し易くなり、揮発性発泡剤の保持性が低下すると共に気泡が連通化し易くなることが原因であると推測される。

そこで、本発明は、上記の課題を解決し、高発泡倍率でも耐衝撃性に優れ、外観も良好な発泡成形体となる複合ポリスチレン系樹脂発泡粒子及び発泡成形体を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0009] かくして、本発明によれば、複数の気泡とそれらを区画する気泡膜を有し、前記気泡膜が連続相を形成するポリスチレン系樹脂と、前記連続相中に分散されて分散相を形成するポリアクリル酸アルキルエステル系樹脂微粒子とを含み、前記ポリスチレン系樹脂が前記ポリアクリル酸アルキルエステル系樹脂微粒子で複合化された複合ポリスチレン系樹脂発泡粒子であり、

前記分散相が、前記複合ポリスチレン系樹脂発泡粒子の気泡膜断面の気泡膜厚み方向に複数でかつ層状に存在する複合ポリスチレン系樹脂発泡粒子が提供される。

[0010] また、本発明によれば、複数の気泡とそれらを区画する気泡膜を有し、前記気泡膜が連続相を形成するポリスチレン系樹脂と、前記連続相中に分散されて分散相を形成するポリアクリル酸アルキルエステル系樹脂微粒子とを含み、前記ポリスチレン系樹脂が前記ポリアクリル酸アルキルエステル系樹脂微粒子で複合化された複合ポリスチレン系樹脂発泡成形体であり、

前記分散相が、前記複合ポリスチレン系樹脂発泡成形体の気泡膜断面の気泡膜厚み方向に複数でかつ層状に存在する複合ポリスチレン系樹脂発泡成形体が提供される。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、高発泡倍率でも耐衝撃性に優れ、外観も良好な発泡成形体となる複合ポリスチレン系樹脂発泡粒子及び発泡成形体を提供することができる。

すなわち、本発明の複合ポリスチレン系樹脂発泡粒子は、ポリスチレン系樹脂の連続相中にポリアクリル酸アルキルエステル系樹脂微粒子が分散した複合ポリスチレン系樹脂からなる発泡粒子であって、発泡粒子の気泡膜を厚み方向の断面でみたときに、ポリアクリル酸アルキルエステル系樹脂微粒子が厚み方向に複数でかつ層状に存在している分布構造を有する。

したがって、これを成型型のキャビティ内に充填して加熱し型内発泡成形して発泡成形体を製造した際に、ポリアクリル酸アルキルエステル系樹脂微粒子が気泡膜の厚み方向に層状に存在、すなわち気泡膜中にポリアクリル酸アルキルエステル系樹脂微粒子がうまく配向しており、ポリアクリル酸アルキルエステル系樹脂微粒子が気泡膜面から露出して気泡を連通化させることなく、また揮発性発泡剤の保持性を良好に保つため、機械強度、成形性及び耐衝撃性の全てにおいて優れた複合ポリスチレン系樹脂発泡成形体を提供することができる。

[0012] また、本発明によれば、分散相が、複合ポリスチレン系樹脂発泡粒子の気泡膜断面の気泡膜厚み方向の寸法（ポリアクリル酸アルキルエステル系樹脂微粒子の厚さ）及び気泡膜面方向の寸法（ポリアクリル酸アルキルエステル系樹脂微粒子の長さ）をそれぞれ a 及び b としたときに、 7 以上 60 以下、好ましくは 20 以上 50 以下のアスペクト比（ b/a ）を有する場合に、より優れた機械強度、成形性及び耐衝撃性を有する複合ポリスチレン系樹脂発泡成形体を提供することができる。

また、本発明によれば、ポリスチレン系樹脂が、重量平均分子量（ MW ） $200,000 \sim 350,000$ 及び重量平均分子量（ MW ）に対する Z 平均分子量（ MZ ）の比（ MZ/MW ） $2 \sim 4$ を有する場合に、より優れた機械強度、成形性及び耐衝撃性を有する複合ポリスチレン系樹脂発泡成形体を

提供することができる。

[0013] また、本発明によれば、ポリアクリル酸アルキルエステル系樹脂微粒子が、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル又はこれらの混合物の重合体から形成されてなる場合に、さらにポリアクリル酸アルキルエステル系樹脂微粒子が、前記ポリスチレン系樹脂100重量部に対して5～100重量部である場合に、より優れた機械強度、成形性及び耐衝撃性を有する複合ポリスチレン系樹脂発泡成形体を提供することができる。

また、本発明によれば、複合ポリスチレン系樹脂発泡粒子が、ポリブタジエン末端アクリレート由来の成分をさらに含む場合に、ポリスチレン系樹脂とポリアクリル酸エステル系樹脂を相溶化して、さらに耐衝撃性を向上させた複合ポリスチレン系樹脂発泡成形体を提供することができる。

ここで、相溶化とは、ポリアクリル酸エステル系樹脂微粒子がポリスチレン系樹脂中に単に相分離して存在しているのではなく、両者の一部またはすべてが何らかの結合、例えばグラフト結合により結合し、混和して存在し、耐衝撃性の向上に寄与していると考えられることを意味する。

また、本発明によれば、複合ポリスチレン系樹脂発泡粒子が、 0.015 g/cm^3 以上 0.1 g/cm^3 以下の嵩密度を有する場合に、より優れた機械強度、成形性及び耐衝撃性を有する複合ポリスチレン系樹脂発泡成形体を提供することができる。

[0014] また、本発明によれば、複合ポリスチレン系樹脂発泡粒子が、ペントンを主成分とする揮発性発泡剤を発泡性ポリスチレン系樹脂粒子に対して2～10重量%含有させた発泡性ポリスチレン系樹脂粒子を予備発泡させたものである場合に、より優れた機械強度、成形性及び耐衝撃性を有する複合ポリスチレン系樹脂発泡成形体を提供することができる。

また、本発明によれば、複合ポリスチレン系樹脂発泡粒子が、帯電防止剤含有成分で表面被覆されてなる場合に、帯電防止性能に優れた複合ポリスチレン系樹脂発泡成形体を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0015] [図1] (a) 実施例 1 の発泡粒子断面の走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真、(b) 発泡粒子気泡膜断面の透過型電子顕微鏡 (TEM) 写真である。

[図2] 発泡粒子気泡膜断面のアスペクト比の測定方法を説明するための透過型電子顕微鏡 (TEM) 写真である。

[図3] 発泡成形体の割れ量の測定方法を説明するための概略図である。

[図4] 実施例 1 3 の発泡粒子断面の走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真である。

[図5] 実施例 1 4 の発泡粒子断面の走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真である。

[図6] 実施例 1 5 の発泡粒子断面の走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真である。

[図7] 実施例 1 4 の発泡成形体断面の透過型電子顕微鏡 (TEM) 写真である。

発明を実施するための形態

[0016] 本発明の複合ポリスチレン系樹脂発泡粒子（以下「発泡粒子」ともいう）は、複数の気泡とそれらを区画する気泡膜を有し、前記気泡膜が連続相を形成するポリスチレン系樹脂と、連続相中に分散されて分散相を形成するポリアクリル酸アルキルエステル系樹脂微粒子とを含み、ポリスチレン系樹脂がポリアクリル酸アルキルエステル系樹脂微粒子で複合化された複合ポリスチレン系樹脂発泡粒子であり、

前記分散相が、複合ポリスチレン系樹脂発泡粒子の気泡膜断面の気泡膜厚み方向に複数でかつ層状に存在することを特徴とする。

すなわち、本発明の発泡粒子における「複合ポリスチレン系樹脂」とは、ポリスチレン系樹脂とポリアクリル酸アルキルエステル系樹脂とを組み合わせた（複合した）樹脂を意味する。

また、「複合ポリスチレン系樹脂」は、ポリスチレン系樹脂からなる分散媒中に、ポリアクリル酸アルキルエステル系樹脂微粒子からなる分散質が分散された形態であることから、前者を「連続相」、後者を「分散相」という。

[0017] (ポリスチレン系樹脂粒子：連続相)

本発明の複合ポリスチレン系樹脂発泡粒子の連続相を構成するポリスチレン系樹脂としては、スチレン系単量体を主成分とする樹脂であれば特に限定されず、スチレン又はスチレン誘導体の単独又は共重合体が挙げられる。

スチレン誘導体としては、 α -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、イソプロピルスチレン、ジメチルスチレン、ブモスチレン等が挙げられる。これらの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。

[0018] ポリスチレン系樹脂は、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たものであってもよい。

ビニル系単量体としては、例えば、*o*-ジビニルベンゼン、*m*-ジビニルベンゼン、*p*-ジビニルベンゼン等のジビニルベンゼン、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート等のアルキレングリコールジ(メタ)アクリレート等の多官能性単量体； α -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、ブチル(メタ)アクリレート等が挙げられる。これらの中でも、多官能性モノマーが好ましく、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、*n*が4～16のポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジビニルベンゼンがより好ましく、ジビニルベンゼン、エチレングリコールジ(メタ)アクリレートが特に好ましい。尚、併用される単量体は、単独で用いられても、併用されてもよい。

また、併用される単量体を使用する場合、その含有量は、スチレン系単量体が主成分となる量(例えば、50重量%以上)になるように設定されることが好ましい。

本発明において「(メタ)アクリル」とは、「アクリル」又は「メタクリル」を意味する。

[0019] ポリスチレン系樹脂は、重量平均分子量(MW)200,000～350,000及び重量平均分子量(MW)に対するZ平均分子量(MZ)の比(MZ/MW)2～4であるのが好ましい。

重量平均分子量（MW）が200,000未満では、気泡膜中のポリアクリル酸アルキルエステル系樹脂微粒子が配向され難くなり、発泡成形体としたときに耐衝撃性が低下することがある。一方、重量平均分子量（MW）350,000を超えると、複合ポリスチレン系樹脂発泡粒子を発泡成形するときに発泡性が低下し、発泡成形体表面の伸びが不足して発泡成形体の外観が劣ることがある。

具体的なMWは、例えば、200,000、250,000、300,000及び350,000等である。

[0020] また、重量平均分子量（MW）に対するZ平均分子量（MZ）の比（MZ／MW）が2未満では、気泡膜中のポリアクリル酸アルキルエステル系樹脂微粒子が配向され難くなり、発泡成形体としたときに耐衝撃性が低下することがある。一方、重量平均分子量（MW）に対するZ平均分子量（MZ）の比（MZ／MW）が4を超えると、複合ポリスチレン系樹脂発泡粒子を発泡成形するときに発泡性が低下し、発泡成形体表面の伸びが不足して発泡成形体の外観が劣ることがある。

より好ましい重量平均分子量（MW）は230,000～330,000であり、より好ましい重量平均分子量（MW）に対するZ平均分子量（MZ）の比（MZ／MW）は2～3である。

具体的なMZ／MWは、例えば、2.0、2.5及び3.0等である。

[0021] （ポリアクリル酸アルキルエステル系樹脂微粒子：分散相）

本発明の複合ポリスチレン系樹脂発泡粒子の分散相を構成するポリアクリル酸アルキルエステル系樹脂微粒子としては、アクリル酸アルキルエステル系単量体を主成分とする樹脂であれば特に限定されず、例えば、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、アクリル酸ペンチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ヘキシル等が挙げられ、これらの中でもアクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシルが好ましい。これらのアクリル酸アルキルエステル系単量体は、単独で用いられても、併用されてもよい。なお、上記「アルキル

」の炭素数は１～３０を意味する。

したがって、ポリアクリル酸アルキルエステル系樹脂微粒子は、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸２－エチルヘキシル又はこれらの混合物の重合体から形成されてなるのが好ましい。

[0022] ポリアクリル酸アルキルエステル系樹脂微粒子は、ポリスチレン系樹脂１００重量部に対して５～１００重量部であるのが好ましい。

樹脂微粒子の重量割合が上記の範囲であれば、より優れた機械強度、成形性及び耐衝撃性を有する複合ポリスチレン系樹脂発泡成形体を提供することができる。

樹脂微粒子がポリスチレン系樹脂１００重量部に対して５重量部未満では、得られた複合ポリスチレン系樹脂発泡成形体の耐衝撃性向上の効果が十分に得られないことがある。一方、樹脂微粒子がポリスチレン系樹脂１００重量部に対して１００重量部を超えると、得られた発泡性複合ポリスチレン系樹脂粒子を高倍率発泡させることが困難となり、発泡成形体を低密度化できないことがある。より好ましい樹脂微粒子は、ポリスチレン系樹脂１００重量部に対して１０～７０重量部である。

具体的なポリアクリル酸アルキルエステル系樹脂微粒子は、例えば、ポリスチレン系樹脂１００重量部に対して５、１０、１５、２０、２５、３０、５０、７０、７５及び１００重量部等である。

本発明において、原材料となる樹脂及び単量体の比率は、発泡粒子及び発泡成形体におけるそれらの比率と略同一である。

[0023] 本発明の複合ポリスチレン系樹脂発泡粒子の分散相は、複合ポリスチレン系樹脂発泡粒子の気泡膜を厚み方向の断面でみたときに、ポリアクリル酸アルキルエステル系樹脂微粒子が厚み方向に複数でかつ層状に存在する構造である。

本発明において、発泡粒子及び発泡成形体中の気泡膜単位でみれば、微粒子が略均一に分散しているものと考えられ、このような観点で、分散相における微粒子の分布状態は発泡粒子及び発泡成形体において略均一である。

[0024] 分散相は、発泡粒子の気泡膜を厚み方向の断面で見たとき、分散相の気泡膜厚み方向の寸法（樹脂微粒子の厚さ a ）と分散相の気泡膜面方向の寸法（樹脂微粒子の長さ b ）としたときに、7 以上 60 以下のアスペクト比（ b/a ）を有するのが好ましい。

アスペクト比（ b/a ）が 7 未満では、気泡膜面から樹脂微粒子が露出し易くなり、発泡剤ガスの保持性が低下することがある。一方、アスペクト比（ b/a ）が 60 を超えると、樹脂微粒子が扁平になり過ぎ、薄くなって亀裂の伝播を抑制し難くなり、発泡成形体の耐衝撃性が低下することがある。より好ましいアスペクト比（ b/a ）は 10 以上 60 以下であり、さらに好ましいアスペクト比（ b/a ）は 20 以上 50 以下である。

具体的な b/a は、例えば、10、15、20、25、30、35、45、50、55 及び 60 等である。

なお、発泡成形体についても同様であり、発泡粒子における厚さ a 及び長さ b をそれぞれ c 及び d に置き換えて表す。

このアスペクト比及びその測定方法については、実施例において詳述する。

[0025] 本発明において、発泡前の複合ポリスチレン系樹脂粒子中の樹脂微粒子の形状は特に限定されず、例えば、球状、楕円球状及び不定形状等を取りうる。

また、発泡後の発泡粒子の気泡膜断面の樹脂微粒子の形状は、特に限定されず、例えば、円、楕円、不定形等を取りうる。

[0026] また、発泡前の複合ポリスチレン系樹脂粒子中の樹脂微粒子の平均粒径は、100～1000 nm であるのが好ましい。

樹脂微粒子の平均粒径が 100 nm 未満では、得られた発泡成形体の耐衝撃性が不十分になることがある。一方、樹脂微粒子の平均粒径が 1000 nm を超えると、発泡剤の逸散速度が早くなることがある。より好ましい樹脂微粒子の平均粒径は 200～500 nm である。

具体的な平均粒径は、例えば、100、200、250、500、750

及び1000nm等である。

[0027] (複合ポリスチレン系樹脂粒子)

本発明において、複合ポリスチレン系樹脂粒子の形状は特に限定されず、例えば、球状、楕円球状、円柱状等を取りうる。好ましくは、球状である。

本発明の複合ポリスチレン系樹脂粒子が球状であるとき、その平均粒子径は、その後、揮発性発泡剤を含浸させた発泡性複合ポリスチレン系樹脂粒子をさらに発泡させた発泡粒子の成形型内への充填性を考慮すると、0.3～2.0mmであるのが好ましく、より好ましくは0.5～1.5mmである。

具体的な平均粒径は、例えば、0.3、0.5、0.8、1.0、1.5及び2.0mm等である。

[0028] (ポリブタジエン末端アクリレート)

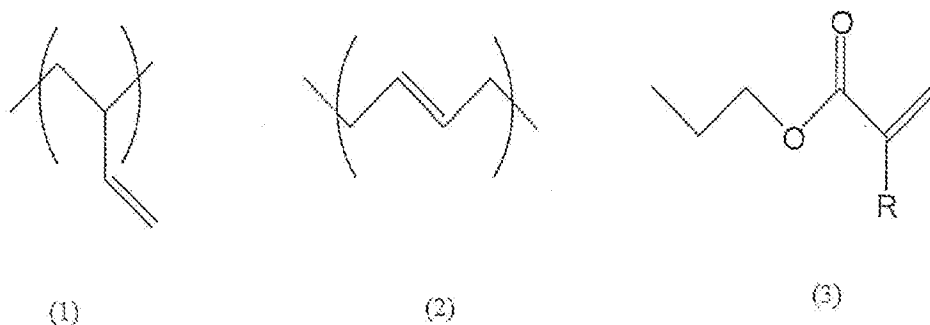
複合ポリスチレン系樹脂粒子には、ポリブタジエン末端アクリレート由来の成分がさらに含まれているのが好ましい。

これにより、ポリスチレンとポリアクリル酸エステルを相溶化して、さらに耐衝撃性を向上させた複合ポリスチレン系樹脂発泡成形体を提供することができる。

[0029] ポリブタジエン末端アクリレートには、80%以上の1,2-結合と、1,4-結合とを含有するポリブタジエン分子に1以上の(メタ)アクリロイル基が結合した構造の単量体を使用できる。この単量体は、ポリブタジエン分子末端に(メタ)アクリロイル基を導入した構造が好ましい。具体的には、ポリブタジエン末端アクリレートは、1,2-結合による下記繰り返し単位(1)及び1,4-結合による下記繰り返し単位(2)を含有するポリブタジエン分子と、ポリブタジエン分子の一方の末端又は両末端に下記式(3)で表される官能基((メタ)アクリロイル基)を有する単量体である。

[0030]

[化1]



[0031] 単位 (1) と (2) のモル比は、 $(1) / [(1) + (2)] \geq 0.8$ であることが好ましい。単位 (2) は、トランス構造であっても、シス構造であってもよい。また、単位 (1) と (2) はランダム、ブロック、交互等の種々の繰り返し形態で単量体中に存在しうる。

式 (3) 中、R は、水素原子又は炭素数 1～4 の低級アルキル基であることが好ましい。式 (3) の官能基は、ポリブタジエン分子の両末端に位置していることが好ましい。

ポリブタジエン末端アクリレートは、例えば、大阪有機化学工業社から入手可能な商品名 BAC-45、BAC-15 等を使用できる。また、以下の公知の方法により、新たに合成したものも使用できる。

[0032] すなわち、水酸基含有ポリブタジエンと (メタ) アクリル基を有する化合物とを反応させることにより、ポリブタジエン構造に (メタ) アクリル基を導入する方法が挙げられる。

上記方法には、例えば、(i) p-トルエンスルホン酸のような脱水触媒を用いて、水酸基含有ポリブタジエンの水酸基と、(メタ) アクリル基を有する化合物のカルボキシル基とを脱水反応させる方法、(ii) チタン触媒、スズ触媒等のエステル交換触媒を用いて、(メタ) アクリル酸エステルとポリブタジエンの水酸基とのエステル交換反応させる方法が挙げられる。

(メタ) アクリル基を有する化合物としては、例えば、(メタ) アクリル酸、(メタ) アクリル酸メチル、(メタ) アクリル酸エチル、(メタ) アクリル酸プロピル、(メタ) アクリル酸ブチル等が挙げられる (プロピル及び

ブチルは構造異性体を含む)。

[0033] ポリブタジエン末端アクリレートは、200～10,000の範囲の数平均分子量を有することが好ましい。数平均分子量が200未満では、複合ポリスチレン系樹脂粒子の弾性が低下することがある。10,000を超えると、反応系内に投入、溶解させにくいことがある。より好ましい数平均分子量は、2500～3000の範囲である。ここでの数平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフで測定することにより得られた値である。

具体的な数平均分子量は、例えば、200、1000、1500、2000、2500、3000、3500、5000及び10,000等である。

[0034] ポリブタジエン末端アクリレートは、500～9000 Pa・sの範囲の粘度(25℃)を有していることが好ましい。粘度が500 Pa・s未満では、複合ポリスチレン系樹脂粒子の弾性が低下することがある。9000 Pa・sを超えると、反応系内に投入、溶解させにくいことがある。より好ましい粘度は、4000～8000 Pa・sの範囲である。ここでの粘度は、回転式粘度計で測定することにより得られた値である。

[0035] ポリブタジエン末端アクリレートに由来の成分は、複合ポリスチレン系樹脂粒子100重量部に対して、0.1～3.0重量部の範囲で複合ポリスチレン系樹脂粒子中に含まれていることが好ましい。この成分の含有量が、0.1重量部未満では、複合ポリスチレン系樹脂粒子の弾性が低下することがある。3.0重量部を超えると、複合ポリスチレン系樹脂粒子に吸収されにくいことがある。より好ましい含有量は、0.1～2.0重量部の範囲、特に0.5～1.0重量部の範囲である。

具体的なポリブタジエン末端アクリレートは、例えば、複合ポリスチレン系樹脂粒子100重量部に対して0.1、0.3、0.5、0.8、1.0、1.5、2.0及び3.0重量部等である。

[0036] (複合ポリスチレン系樹脂発泡粒子)

本発明において、複合ポリスチレン系樹脂発泡粒子は0.015 g/cm³以上0.1 g/cm³以下の嵩密度を有するのが好ましい。

発泡粒子の嵩密度が上記の範囲であれば、より優れた機械強度、成形性及び耐衝撃性を有する複合ポリスチレン系樹脂発泡成形体を提供することができる。

発泡粒子の嵩密度が 0.015 g/cm^3 未満では、発泡成形体の耐衝撃性が低下することがある。一方、発泡粒子の嵩密度が 0.1 g/cm^3 を超えると、発泡成形体を包装材、緩衝材として使用するとき重量的に大きくなり、経済的に不利になることがある。より好ましい発泡粒子の嵩密度は、 0.018 g/cm^3 以上 0.05 g/cm^3 以下である。

具体的な嵩密度は、例えば、 0.015 、 0.018 、 0.02 、 0.03 、 0.04 、 0.05 、 0.08 及び 0.1 等である。

[0037] 本発明において発泡粒子の気泡膜断面の樹脂微粒子が特定の扁平状となるのは、樹脂が発泡する過程、すなわち気泡の膨張に伴い気泡膜が延伸される過程において、連続相を形成するポリスチレン系樹脂の伸びに伴い分散相の樹脂微粒子が適度に延伸されることを意味している。このことは連続相を形成するポリスチレン系樹脂の粘弾性、すなわち分子量を特定の範囲にする必要があることを意味する。したがって、ポリスチレン系樹脂は、上記のような範囲の重量平均分子量（MW）及び重量平均分子量（MW）に対するZ平均分子量（MZ）の比（ MZ/MW ）を有するのが好ましい。

[0038] 本発明の複合ポリスチレン系樹脂発泡粒子は、揮発性発泡剤を含浸させた発泡性複合ポリスチレン系樹脂粒子を公知の方法で所定の嵩密度（例えば、 $0.015 \sim 0.1 \text{ g/cm}^3$ ）に予備発泡させることにより製造することができる。

本発明の発泡性複合ポリスチレン系樹脂粒子は、例えば、水性媒体中で、ポリスチレン系樹脂からなる種粒子に、アクリル酸アルキルエステルを含む単量体混合物を吸収させた後、単量体混合物を重合させて、種粒子中にポリアクリル酸アルキルエステル系樹脂微粒子を分散形成する工程、続く水性媒体中で、ポリアクリル酸アルキルエステル系樹脂微粒子が分散形成された種粒子に、スチレン系単量体を含む単量体混合物を吸収させた後、単量体混合

物を重合させて、ポリスチレン系樹脂粒子をさらに成長させる工程、及びその重合後又は重合途中での発泡剤を含浸させる工程により製造することができる。

[0039] より具体的には、本発明の発泡性複合ポリスチレン系樹脂粒子は、ポリスチレン系樹脂からなる種粒子を水中に分散させてなる分散液中に、ポリスチレン系樹脂からなる種粒子 100 重量部に対して、アクリル酸アルキルエステル系単量体 10～90 重量部を供給し、このアクリル酸アルキルエステル系単量体を種粒子に吸収、重合させてポリスチレン系樹脂粒子を成長させる第 1 重合工程、次いでこの分散液中にスチレン系単量体を供給し、これを種粒子に吸収、重合させてポリスチレン系樹脂粒子をさらに成長させる第 2 重合工程、その重合後又は重合途中での発泡剤を含浸させる工程により製造することができる。

[0040] 第 1 重合工程に用いられるアクリル酸アルキルエステル系単量体及びその使用量並びに第 2 重合工程に用いられるスチレン系単量体は、（ポリアクリル酸アルキルエステル系樹脂微粒子）及び（ポリスチレン系樹脂粒子）に記載のとおりである。

[0041] （種粒子）

ポリスチレン系樹脂からなる種粒子は、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。また、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、懸濁重合法やカットする方法で得られた粒子をそのまま、又はその粒子に、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。

種粒子の粒径は、作成する複合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、例えば平均粒子径 1 mm の複合ポリスチレン系樹脂粒子を作成する場合には、平均粒子径 0.4～0.7 mm 程度の種粒子を用いることが好ましい。

また、種粒子の重量平均分子量は特に限定されないが、好ましくは15万～70万であり、より好ましくは20万～50万である。

(他の成分)

なお、種粒子には、物性を損なわない範囲内において、可塑剤、結合防止剤、気泡調整剤、架橋剤、充填剤、難燃剤、難燃助剤、滑剤、着色剤等の添加剤が添加されていてもよい。

[0042] (重合開始剤)

上記の製造方法で使用す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るものであれば、特に限定されず、例えば、ベンゾイルパーオキサイド、ラウリルパーオキサイド、*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、*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-ビス(*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ヒドロテレフタレート、2,2-ジ-*t*-ブチルパーオキシブタン、ジ-*t*-ヘキシルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド等の有機過酸化物やアゾビスイソブチロニトリル、アゾビスジメチルバレロニトリル等のアゾ化合物等が挙げられる。これらは単独で用いられても、併用されてもよいが、10時間の半減期を得るための分解温度が60～130℃にある複数種類の重合開始剤を併用することが好ましい。

[0043] (懸濁安定剤)

また、上記の製造において、スチレン系単量体の液滴及びポリスチレン系樹脂種粒子の分散性を安定させるために懸濁安定剤を用いてもよい。このような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ず、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や、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

物等が挙げられる。

また、難溶性無機化合物を用いる場合には、通常アニオン界面活性剤が併用される。

[0044] このようなアニオン界面活性剤としては、例えば、脂肪酸石鹼、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、 α -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。

[0045] (他の成分)

なお、複合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、結合防止剤、気泡調整剤、架橋剤、充填剤、難燃剤、難燃助剤、滑剤、着色剤等の添加剤が添加されていてもよい。

また、後述する発泡性複合ポリスチレン系樹脂粒子の表面に、ジンクスステアレートのような粉末状金属石鹼類が塗布されていてもよい。この塗布により、発泡性ポリスチレン系樹脂粒子の予備発泡工程において発泡粒子同士の結合を減少させることができる。

[0046] 複合ポリスチレン系樹脂粒子には、加熱発泡時に用いられる水蒸気の圧力が低くても良好な発泡成形性を維持させるために、1気圧下における沸点が200℃を超える可塑剤を含有させることができる。

可塑剤としては、例えば、フタル酸エステル、グリセリンジアセトモノラウレート、グリセリントリステアレート、グリセリンジアセトモノステアレート等のグリセリン脂肪酸エステル、ジイソブチルアジペート等のアジピン酸エステル、ヤシ油等の可塑剤が挙げられる。

可塑剤の複合ポリスチレン系樹脂粒子中における含有量は、2重量%未満

である。

[0047] 本発明の複合ポリスチレン系樹脂発泡粒子は、帯電防止剤含有成分で表面被覆されてなるのが好ましい。

表面被覆には、例えば、複合ポリスチレン系樹脂粒子の表面に帯電防止剤を塗布する方法が挙げられる。具体的には、攪拌機中で帯電防止剤とともに複合ポリスチレン系樹脂粒子を攪拌するのが好ましく、攪拌機としてはタンブラーミキサー、レディゲミキサー等の攪拌機が用いられる。

[0048] 帯電防止剤としては、例えば、ヒドロキシアルキルアミン、ヒドロキシアルキルモノエーテルアミン、グリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル等のノニオン系界面活性剤、アルキルスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩等のアニオン系界面活性剤、テトラアルキルアンモニウム塩、トリアルキルベンジルアンモニウム塩等のカチオン系界面活性剤等がある。ヒドロキシアルキルアミン、ヒドロキシアルキルモノエーテルアミン、グリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル等のノニオン系界面活性剤が挙げられる。

[0049] このような帯電防止剤の具体例としては、例えばN，N－ビス（ヒドロキシエチル）ドデシルアミン、N，N－ビス（ヒドロキシエチル）テトラデシルアミン、N，N－ビス（ヒドロキシエチル）ヘキサデシルアミン、N，N－ビス（ヒドロキシエチル）オクタデシルアミン、N－ヒドロキシエチル－N－（2－ヒドロキシテトラデシル）アミン、N－ヒドロキシエチル－N－（2－ヒドロキシヘキサデシル）アミン、N－ヒドロキシエチル－N－（2－ヒドロキシオクタデシル）アミン、N－ヒドロキシプロピル－N－（2－ヒドロキシテトラデシル）アミン、N－ヒドロキシブチル－N－（2－ヒドロキシテトラデシル）アミン、N－ヒドロキシペンチル－N－（2－ヒドロキシテトラデシル）アミン、N－ヒドロキシペンチル－N－（2－ヒドロキシヘキサデシル）アミン、N－ヒドロキシペンチル－N－（2－ヒドロキシオクタデシル）アミン、N，N－ビス（2－ヒドロキシエチル）ドデシルアミン、N，N－ビス（2－ヒドロキシエチル）テトラデシルアミン、N，N

ービス（２－ヒドロキシエチル）ヘキサデシルアミン、N，N－ビス（２－ヒドロキシエチル）オクタデシルアミン、グリセリンモノステアレート、グリセリンジステアレート、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ポリエチレングリコール、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド、ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド、ラウリルベタイン、ステアリルベタイン等が挙げられる。これらの帯電防止剤は、単独で用いられても、併用されてもよい。

[0050] 帯電防止剤は、複合ポリスチレン系樹脂粒子１００重量部に対して、０．５～５．０重量部の範囲であるのが好ましい。

帯電防止剤の被覆量が少なく、０．５重量部未満では、十分な帯電防止性能の向上が得られないことがある。一方、帯電防止剤の被覆量が５．０重量部を超えると、発泡成形体の融着性を損なうことがある。より好ましい含有量は、０．８～２．０重量部の範囲であり、さらに好ましい含有量は、０．９～１．５重量部の範囲である。

具体的な帯電防止剤は、例えば、複合ポリスチレン系樹脂粒子１００重量部に対して、０．５、０．８、０．９、１．０、１．５、２．０及び５．０等である。

[0051] （発泡性複合ポリスチレン系樹脂粒子）

本発明の発泡性複合ポリスチレン系樹脂粒子は、複合ポリスチレン系樹脂粒子と揮発性発泡剤とを含み、前述の第２重合工程の重合後又は重合途中で揮発性発泡剤を含浸させることにより製造することができる。

揮発性発泡剤を含浸させる温度としては、低いと、含浸に時間を要し、発泡性ポリスチレン系樹脂粒子の製造効率が低下することがある。一方、高いと、発泡性ポリスチレン系樹脂粒子同士の合着が多量に発生することがあるので、７０～１３０℃が好ましく、８０～１２０℃がより好ましい。

[0052] （揮発性発泡剤）

揮発性発泡剤としては、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、特に限定されず、例えば、イソブタン、*n*-ブタン、*n*-ペンタン、イソペンタン、ネオペンタン、シクロペンタン等の炭素数10以下の脂肪族炭化水素等の揮発性発泡剤が挙げられ、特にブタン系発泡剤、ペンタン系発泡剤が好ましく、ペンタンを主成分（例えば、50重量%以上）として含む揮発性発泡剤が特に好ましい。なお、ペンタンは可塑剤としての作用も期待できる。

[0053] 揮発性発泡剤の発泡性複合ポリスチレン系樹脂粒子中における含有量は、通常2～10重量%の範囲とされ、3～10重量%の範囲が好ましく、3～8重量%の範囲が特に好ましい。

揮発性発泡剤の含有量が少なく、例えば2重量%未満では、発泡性複合ポリスチレン系樹脂粒子から低密度の複合ポリスチレン系樹脂発泡成形体を得ることができ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得られないために、複合ポリスチレン系樹脂発泡成形体の外観が低下することがある。一方、揮発性発泡剤の含有量が多く、例えば10重量%を超えると、複合ポリスチレン系樹脂発泡粒子を用いた複合ポリスチレン系樹脂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り生産性が低下することがある。

[0054] （発泡助剤）

本発明の複合ポリスチレン系樹脂発泡粒子には、揮発性発泡剤と共に発泡助剤を含有させることができる。

発泡助剤としては、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、特に限定されず、例えば、スチレン、トルエン、エチルベンゼン、キシレン等の芳香族有機化合物、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の環式脂肪族炭化水素、酢酸エチル、酢酸ブチル等の1気圧下における沸点が200℃以下の溶剤が挙げられる。

[0055] 発泡助剤の複合ポリスチレン系樹脂粒子中における含有量は、通常0.2～2.5重量%の範囲とされ、0.3～2重量%の範囲が好ましい。

発泡助剤の含有量が少なく、例えば0.2重量%未満では、ポリスチレン

系樹脂の可塑化効果が発現しないことがある。一方、また、発泡助剤の含有量が多く、2.5重量%を超えると、発泡性複合ポリスチレン系樹脂粒子を発泡成形させて得られる複合ポリスチレン系樹脂発泡成形体に収縮や融けが発生して外観が低下したり、或いは複合ポリスチレン系樹脂発泡粒子を用いた複合ポリスチレン系樹脂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ことがある。

[0056] 次いで、揮発性発泡剤を含浸させた、発泡性複合ポリスチレン系樹脂粒子を、公知の方法で所定の嵩密度（例えば、 $0.015 \sim 0.1 \text{ g/cm}^3$ ）に予備発泡させることにより、本発明の複合ポリスチレン系樹脂発泡粒子を得ることができる。

予備発泡においては、必要に応じて発泡する際にスチームと同時に空気を導入してもよい。

[0057] 予備発泡における条件は、用いる樹脂粒子や所望の物性等により適宜選択すればよい。例えば、圧力は、 $0.01 \sim 0.04 \text{ MPa}$ 程度であり、より好ましくは $0.01 \sim 0.03 \text{ MPa}$ 、さらに好ましくは $0.015 \sim 0.02 \text{ MPa}$ である。具体的には、 0.01 MPa 、 0.015 MPa 、 0.02 MPa 、 0.03 MPa 及び 0.04 MPa 等が挙げられる。

また、時間は、 $30 \sim 240$ 秒程度であり、より好ましくは $60 \sim 180$ 秒、さらに好ましくは $90 \sim 150$ 秒である。具体的には、 30 秒、 60 秒、 90 秒、 120 秒、 150 秒、 180 秒及び 240 秒等が挙げられる。

[0058] 本発明の複合ポリスチレン系樹脂発泡粒子は、 0.015 g/cm^3 以上 0.1 g/cm^3 以下の嵩密度を有するのが好ましい。

発泡粒子の嵩密度が上記の範囲であれば、より優れた機械強度、成形性及び耐衝撃性を有する複合ポリスチレン系樹脂発泡成形体を提供することができる。

発泡粒子の嵩密度が 0.015 g/cm^3 未満では、発泡成形体の耐衝撃性が低下することがある。一方、発泡粒子の嵩密度が 0.1 g/cm^3 を超えると、発泡成形体を包装材、緩衝材として使用するとき重量的に大きくなり

、経済的に不利になることがある。より好ましい発泡粒子の嵩密度は、 0.018 g/cm^3 以上 0.05 g/cm^3 以下である。

具体的な嵩密度は、例えば、 0.015 、 0.018 、 0.02 、 0.03 、 0.04 、 0.05 、 0.08 及び 0.1 等である。

[0059] したがって、本発明の複合ポリスチレン系樹脂発泡粒子は、ペントンを主成分とする揮発性発泡剤を発泡性複合ポリスチレン系樹脂粒子に対して2～10重量%含有させた発泡性複合ポリスチレン系樹脂粒子を予備発泡させたものであるのが好ましい。

[0060] (複合ポリスチレン系樹脂発泡成形体)

本発明の複合ポリスチレン系樹脂発泡成形体は、本発明の複合ポリスチレン系樹脂発泡粒子を公知の方法で処理することにより得ることができ、本発明の複合ポリスチレン系樹脂発泡粒子を成形機に内蔵された成形型内で融着一体化させて得るのが好ましい。具体的には、本発明の複合ポリスチレン系樹脂発泡粒子が発泡成形機の金型内に充填され、再度加熱されることにより、発泡しながら、発泡粒子同士が熱融着することにより発泡成形体が得られる。

[0061] 発泡成形における条件は、用いる樹脂粒子や所望の物性等により適宜選択すればよい。例えば、圧力は、 $0.06 \sim 0.10 \text{ MPa}$ 程度であり、より好ましくは $0.07 \sim 0.09 \text{ MPa}$ 、さらに好ましくは $0.075 \sim 0.08 \text{ MPa}$ である。具体的には、 0.06 MPa 、 0.07 MPa 、 0.075 MPa 、 0.08 MPa 、 0.09 MPa 及び 0.10 MPa 等が挙げられる。

また、加熱時間は、 $20 \sim 60$ 秒程度であり、より好ましくは $25 \sim 50$ 秒、さらに好ましくは $30 \sim 40$ 秒である。具体的には、 20 秒、 25 秒、 30 秒、 40 秒、 50 秒、 60 秒等が挙げられる。

[0062] 本発明の複合ポリスチレン系樹脂発泡成形体は、 11 cm 以上のJIS K7211による落球衝撃値、 12 mm 以上のJIS K7221-1による曲げ破断点変位量及び50%未満のJIS Z0235による割れ量を有

するのが好ましい。

落球衝撃値、曲げ破断点変位量及び割れ量は、それぞれ13cm以上、14mm以上及び45%未満であるのがより好ましい。

これらの測定方法については、実施例において詳述する。

実施例

[0063] 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いて、複合ポリスチレン系樹脂粒子の平均粒子径、複合ポリスチレン系樹脂発泡粒子の嵩密度及び嵩倍数、発泡粒子気泡膜断面のポリアクリル酸アルキルエステル系樹脂微粒子のアスペクト比、複合ポリスチレン系樹脂発泡粒子の分子量、嵩倍数50倍の発泡成形体の気泡膜断面のポリアクリル酸アルキルエステル系樹脂微粒子のアスペクト比、分子量、落球衝撃値、曲げ破断点変位量、割れ量並びに成形性は、次の測定方法及び評価基準により測定・評価した。

また、下記の方法により、発泡成形体の表面抵抗率を測定し、帯電防止性を評価した。

[0064] <複合ポリスチレン系樹脂粒子の平均粒子径>

平均粒子径とはD50で表現される値である。

具体的には、ロータップ型篩振とう機（飯田製作所製）を用いて、篩目開き4.00mm、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及び0.180mmのJIS標準篩で試料約50gを10分間分級し、篩網上の試料重量を測定する。得られた結果から累積重量分布曲線を作成し、累積重量が50%となる粒子径（メディアン径）を平均粒子径とする。

[0065] <複合ポリスチレン系樹脂発泡粒子の嵩密度及び嵩倍数>

複合ポリスチレン系樹脂発泡粒子の嵩密度及び嵩倍数を次のように測定する。

約 5 g の発泡粒子の重量 (a) を小数以下 2 位で秤量し、最小メモリ単位が 5 cm^3 である 500 cm^3 メスシリンダーに秤量した発泡粒子を入れる。次に、メスシリンダーの口に、その口径よりやや小さい円形の樹脂板であって、その中心に巾約 1.5 cm、長さ約 30 cm の棒状の樹脂板が直立して固定された押圧具を当てて、発泡粒子の体積 (b) を読み取る。

得られた発泡粒子の重量 (a) 及び発泡粒子の体積 (b) から、次式により

$$\text{発泡粒子の嵩密度 (g / cm}^3\text{)} = (a) / (b)$$

$$\text{嵩倍数} = \text{嵩密度の逆数} = (b) / (a)$$

を求める。

[0066] <発泡粒子気泡膜断面のポリアクリル酸アルキルエステル系樹脂微粒子のアスペクト比>

発泡粒子をスライスし、発泡粒子の中心近傍から切片を切り出し、その切片をエポキシ樹脂中に包埋させ、発泡粒子切片を含むエポキシ樹脂をウルトラミクロトーム（ライカマイクロシステムズ製、LEICA ULTRACUT UCT）を用いて加工して超薄切片を作製する。染色剤は四酸化ルテニウムを用いる。

次いで、超薄切片を透過型電子顕微鏡（日立ハイテクノロジーズ製、H-7600）にて 5000 倍（場合により 10000 倍、20000 倍）で写真撮影する。撮影した写真を A4 用紙に 1 画像となるように拡大印刷し、画像中の $150 \text{ mm} \times 200 \text{ mm}$ の範囲において両端が確認できるポリアクリル酸アルキルエステル系樹脂微粒子の長いものから順に 30 個の粒子を選択し、それらの粒子の厚さ a（気泡膜厚み方向の寸法）と長さ b（気泡膜面方向の寸法）とを測定し、アスペクト比 (b / a) を算出する。尚、各々最も長い部分の寸法とする。すなわち、粒子が湾曲している場合でも確認できる粒子の両端の距離を b とし、その粒子の両端を結ぶ線分と垂直方向における

最も長い部分の距離を a とする。得られたアスペクト比から総平均アスペクト比を算出し、複合ポリスチレン系樹脂発泡粒子中のポリアクリル酸アルキルエステル系樹脂微粒子のアスペクト比とする（図 2 参照）。

[0067] <発泡成形体気泡膜断面のポリアクリル酸アルキルエステル系樹脂微粒子のアスペクト比>

発泡成形体から表皮を除去し、この表皮を除去した面の中心近傍から切片を切り出し、その切片をエポキシ樹脂中に包埋させ、この切片を含むエポキシ樹脂をウルトラミクロトーム（ライカマイクロシステムズ製、LEICA ULTRACUT UCT）を用いて加工して超薄切片を作製する。染色剤は四酸化ルテニウムを用いる。

次いで、超薄切片を透過型電子顕微鏡（日立ハイテクノロジーズ製、H-7600）にて 5000 倍（場合により 10000 倍、20000 倍）で写真撮影する。撮影した写真を A4 用紙に 1 画像となるように拡大印刷し、画像中の 150 mm × 200 mm の範囲において両端が確認できるポリアクリル酸アルキルエステル系樹脂微粒子の長いものから順に 30 個の粒子を選択し、それらの粒子の厚さ c （気泡膜厚み方向の寸法）と長さ d （気泡膜面方向の寸法）とを測定し、アスペクト比（ d/c ）を算出する。尚、各々最も長い部分の寸法とする。すなわち、粒子が湾曲している場合でも確認できる粒子の両端の距離を d とし、その粒子の両端を結ぶ線分と垂直方向における最も長い部分の距離を c とする。得られたアスペクト比から総平均アスペクト比を算出し、複合ポリスチレン系樹脂発泡成形体中のポリアクリル酸アルキルエステル系樹脂微粒子のアスペクト比とする。

[0068] <複合ポリスチレン系樹脂発泡粒子の分子量>

分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）法を用いて測定した、ポリスチレン（PS）換算平均分子量を意味する（内部標準法）。

発泡粒子の中心を通るように 2 分割し、この 2 分割した発泡粒子 30 mg ± 3 mg を 0.1 重量% BHT（ブチルヒドロキシトルエン）入りクロロホ

ルム 4 mL に溶解させ、非水系 0.45 μ m クロマトディスクで濾過し、得られた濾液を次の条件でクロマトグラフを用いて測定する。予め測定し、作成しておいた標準ポリスチレンの検量線から試料の平均分子量を求める。

測定装置：東ソー HPLC（ポンプ DP-8020、オートサンプラー AS-8020、検出器 UV-8020、RI-8020）

カラム：GPC K-806L（ ϕ 8.0 $\times$ 300 mm、Shodex 社製）2 本

ガードカラム：GPC K-LG（ ϕ 8.0 $\times$ 50 mm、Shodex 社製）1 本

試験数：2

測定条件：カラム温度（40℃）、移動相（クロロホルム）、移動相流量（1.2 mL/min）、ポンプ温度（室温）、検出器温度（室温）、測定時間（25 分）、検出波長（UV 254 nm）、注入量（50 μ L）

検量線用標準ポリスチレン：昭和電工社製、商品名「Shodex」、重量平均分子量（M_w）：5,620,000、3,120,000、1,250,000、442,000、131,000、54,000、20,000、7,590、3,450、1,320

得られた重量平均分子量 M_w と Z 平均分子量 M_z からそれらの比 M_z/M_w を求める。

[0069] <複合ポリスチレン系樹脂発泡成形体の分子量>

分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）法を用いて測定した、ポリスチレン（PS）換算平均分子量を意味する（内部標準法）。

発泡成形体から 30 mg $\pm$ 3 mg の試料を採取し、この試料を 0.1 重量 % BHT（ブチルヒドロキシトルエン）入りクロロホルム 4 mL に溶解させ、非水系 0.45 μ m クロマトディスクで濾過し、得られた濾液を次の条件でクロマトグラフを用いて測定する。予め測定し、作成しておいた標準ポリスチレンの検量線から試料の平均分子量を求める。

測定装置：東ソー HPLC（ポンプ DP-8020、オートサンプ
ラー AS-8020、検出器 UV-8020、RI-8020）

カラム：GPC K-806L（ $\phi 8.0 \times 300$ mm、Shodex
社製）2本

ガードカラム：GPC K-LG（ $\phi 8.0 \times 50$ mm、Shodex
社製）1本

試験数：2

測定条件：カラム温度（40℃）、移動相（クロロホルム）、移動相流
量（1.2 mL/min）、ポンプ温度（室温）、検出器温度（室温）、測
定時間（25分）、検出波長（UV 254 nm）、注入量：50 μ L

検量線用標準ポリスチレン：昭和電工社製、商品名「Shodex」、
重量平均分子量（M_w）：5,620,000、3,120,000、1,
250,000、442,000、131,000、54,000、20,
000、7,590、3,450、1,320

得られた重量平均分子量M_wとZ平均分子量M_zからそれらの比M_z/M_w
を求める。

[0070] <発泡成形体の落球衝撃値>

JIS K7211：1976「硬質プラスチックの落錘衝撃試験方法通
則」に記載の方法に準拠して落球衝撃強度を測定する。

得られた嵩倍数50倍の発泡成形体を温度50℃で1日間乾燥した後、こ
の発泡成形体から40 mm $\times$ 215 mm $\times$ 20 mm（厚さ）の試験片（6面
とも表皮なし）を切り出す。

次いで、支点間の間隔が150 mmになるように試験片の両端をクランプ
で固定し、重さ321 gの剛球を所定の高さから試験片の中央部に落下させ
て、試験片の破壊の有無を観察する。

試験片5個が全数破壊する最低の高さから全数破壊しない最高の高さまで
5 cm間隔で剛球の落下高さ（試験高さ）を変えて試験して、落球衝撃値（
cm）、すなわち50%破壊高さを次の計算式により算出する。

[0071]
$$H50 = H_i + d[\Sigma (i \cdot n_i) / N \pm 0.5]$$

式中の記号は次のことを意味する。

$H50$: 50%破壊高さ (cm)

H_i : 高さ水準 (i) が0のときの試験高さ (cm) であり、試験片が破壊することが予測される高さ

d : 試験高さを上下させるときの高さ間隔 (cm)

i : H_i のときを0とし, 1つずつ増減する高さ水準 ($i = \dots -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3 \dots$)

n_i : 各水準において破壊した (又は破壊しなかった) 試験片の数で、いずれが多いほうのデータを使用 (同数の場合はどちらを使用してもよい)

N : 破壊した (又は破壊しなかった) 試験片の総数 ($N = \Sigma n_i$) で、いずれが多いほうのデータを使用 (同数の場合はどちらを使用してもよい)

± 0.5 : 破壊したデータを使用するときは負の数、破壊しなかったデータを使用するときは正の数を採用

[0072] 得られた落球衝撃値を次の基準で評価する。落球衝撃値が大きいほど発泡成形体の耐衝撃性が大きいことを示す。

◎ (優) : 落球衝撃値が13 cm以上

○ (良) : 落球衝撃値が11 cm以上13 cm未満の範囲

△ (可) : 落球衝撃値が9 cm以上11 cm未満の範囲

× (不可) : 落球衝撃値が9 cm未満

[0073] <発泡成形体の曲げ破断点変位量>

JIS K7221-1:2006「硬質発泡プラスチックー曲げ試験ー第1部:曲げ試験」に記載の方法に準拠して曲げ強さを測定する。

得られた嵩倍数50倍の発泡成形体を温度50℃で1日間乾燥した後、この発泡成形体から25 mm×130 mm×20 mm (厚さ) の試験片を切り出す。

次いで、万能試験機（オリエンテック社製、テンシロン（登録商標）UC T-10T）に先端冶具として加圧くさび5R及び支持台5Rを装着し、支点間距離100mmで試験片をセットし、圧縮速度10mm/分の条件で曲げ試験を行う。この試験において、破断検出感度を0.5%に設定し、直前荷重サンプリング点と比較して、その減少が設定値0.5%を超えた時、直前のサンプリング点を曲げ破断点変位量（mm）として測定する。

[0074] 得られた曲げ破断点変位量を次の基準で評価する。曲げ破断点変位量が大きいくほど発泡成形体の柔軟性が高いことを示す。

- ◎（優） : 曲げ破断点変位量が14mm以上
- （良） : 曲げ破断点変位量が12mm以上14mm未満の範囲
- △（可） : 曲げ破断点変位量が10mm以上12mm未満の範囲
- ×（不可） : 曲げ破断点変位量が10mm未満

[0075] <発泡成形体の割れ量>

JIS Z0235:1976「包装用緩衝材料—評価試験方法」に記載の方法に準拠して割れ量を測定する。

得られた嵩倍数50倍の発泡成形体を温度50℃で1日間乾燥した後、この発泡成形体から75mm×300mm×50mm（厚さ）の試験片を切り出す。

次いで、緩衝材用落下衝撃試験機（吉田精機社製、CST-320S）の基盤中央上に試験片が衝撃を受けたときに移動しないように試験片を軽く固定し、図3に示すように、試験片の長さ方向のほぼ中央部でかつ幅方向の全面に亘るように重さ13.5kgの錘を高さ60cmから落下させ、このときに発生する試験片の亀裂を観察し、次の計算式により割れ量（%）を算出する。

[0076]
$$S = H / T \times 100$$

式中の記号は次のことを意味する。

S : 割れ量（%）

H : 亀裂寸法（mm）

T : 試験片の厚み (mm)

得られた割れ量を次の基準で評価する。割れ量が小さいほど発泡成形体の耐衝撃性が大きいことを示す。

- ◎ (優) : 割れ量が 45 % 未満
- (良) : 割れ量が 45 % 以上 50 % 未満の範囲
- △ (可) : 割れ量が 50 % 以上 55 % 未満の範囲
- × (不可) : 割れ量が 55 % 以上

[0077] <発泡成形体の成形性>

予備発泡後、常温で 24 時間熟成した嵩倍数 50 倍の発泡粒子を、内寸 300 mm × 400 mm × 50 mm (厚さ) の直方体形状のキャビティを有する成形金型を備えた発泡ビーズ自動成型機 (積水工機製作所社製、ACE-3SP) のキャビティ内に充填し、次の条件でスチーム加熱及び冷却した後、発泡成形体を金型から取り出し、発泡成形体の外観を評価する。

- (成形条件) 金型加熱 : 5 秒
- 一方加熱 : 10 秒
- 逆一方加熱 : 5 秒
- 両面加熱 : 20 秒
- 水冷 : 10 秒

設定スチーム圧 : 0.06、0.07、0.08 MPa

[0078] ◎ (優) : 成形体表面が十分に伸びかつ表面が溶融した発泡粒子が全くない (発泡粒子間の間隙が無く、成形体表面が非常に平滑で成形体外観が非常によい)

○ (良) : 発泡粒子間の間隙が非常に少なく、成形体表面がほぼ平滑で成形体外観が良好である

△ (可) : 成形体表面の伸び不足或いは表面が溶融した発泡粒子が存在し、成形体表面に間隙が無数にあり、成形体外観が劣る (耐衝撃性には影響しない)

× (不可) : 耐衝撃性に影響する、或いは耐衝撃性評価が困難なほど成

形体表面が伸びていない或いは成形体が収縮している。

[0079] <帯電防止性>

J I S K 6 9 1 1 : 1 9 9 5 「熱硬化性プラスチック一般試験方法」に記載の方法に準拠して表面抵抗率を測定する。

得られた嵩倍数50倍の発泡成形体を温度50℃で1日間乾燥した後、この同一の発泡成形体から100mm×100mm×原厚み(10mm以下)の試験片10個を切り出す。

次いで、デジタル超高抵抗／微少電流計及びレジスティビティ・チェンバ(株式会社アドバンテスト製、R8340及びR12702A)を用いて、約30Nの荷重で試料片に電極を圧着させ、電圧500Vを1分間印加して充電した後に試料片の抵抗値を測定し、表面抵抗率を次の計算式により算出する。

[0080]
$$\rho_s = \pi (D + d) / (D - d) \times R_s$$

式中の記号は次のことを意味する。

ρ_s : 表面抵抗率 (MΩ)

D : 表面の環状電極の内径 (cm)

d : 表面電極の内円の外径 (cm)

R_s : 表面抵抗 (MΩ)

得られた表面抵抗率(試験片10個の平均値)を次の基準で評価する。

○(帯電防止性あり) : 表面抵抗率が $1 \times 10^{12} \Omega$ 以下

×(帯電防止性なし) : 表面抵抗率が $1 \times 10^{12} \Omega$ を超える

[0081] 実施例1

(種(核PS)粒子の製造)

内容積100リットルの攪拌機付き重合容器に、水40kg、懸濁安定剤として第三リン酸カルシウム100g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ナトリウム2.0gを供給し攪拌しながらスチレンモノマー40kg並びに重合開始剤としてベンゾイルパーオキサイド96.0g及びt-ブチルパーオキシベンゾエート28.0g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種粒子（A）を得た。

前記ポリスチレン系樹脂種粒子（A）を篩分けし、種粒子として粒子径0.5～0.71mm（平均粒子径D50＝0.66mm）のポリスチレン系樹脂種粒子（B-1）、粒子径0.71～1.18mm（平均粒子径D50＝0.99mm）のポリスチレン系樹脂種粒子（B-2）をそれぞれ得た。

[0082]（複合ポリスチレン系樹脂粒子の製造）

次に、内容積5リットルの攪拌機付き重合容器に、水2000g、前記ポリスチレン系樹脂種粒子（B-1）500g、懸濁安定剤としてピロリン酸マグネシウム10.0g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ナトリウム0.4gを供給して攪拌しながら75℃に昇温した。

次に、重合開始剤としてジクミルパーオキサイド0.6gを溶解させたアクリル酸ブチル200gを前記5リットル重合容器に供給してから、種粒子内に吸収させ、75℃で60分保持後、130℃に昇温して2時間保持した。

その後、75℃の温度に下げ、重合開始剤としてベンゾイルパーオキサイド5.2g及びt-ブチルパーオキシベンゾエート0.75gを溶解させたスチレンモノマー200gを前記5リットル重合容器に供給してから、種粒子内にスチレンモノマーを吸収させ、75℃で60分保持した。

続いて、反応液を75℃から120℃まで180分で昇温しつつ、かつスチレンモノマー1100gを75℃から115℃まで160分間で重合容器内に一定量ずつ供給した。次いで120℃に昇温した後、更に140℃に昇温して2時間経過後に冷却し、複合ポリスチレン系樹脂粒子（C）を得た。

[0083]（発泡性複合ポリスチレン系樹脂粒子の製造）

次いで、内容積5リットルの攪拌機付き重合容器に、水2200g、複合ポリスチレン系樹脂粒子（C）1800g、懸濁安定剤としてピロリン酸マグネシウム7.2g及びドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.36gを供給して攪拌しながら100℃に昇温した。次に、発泡剤としてn-ペン

タン／イソペンタン＝75／25～85／15のペンタン（ガス種a：コスモ石油社製、製品名ペンタン）144gを前記5リットル重合容器に圧入して3時間保持した後、30℃以下まで冷却し、重合容器内から取り出した。続いて、乾燥させ、13℃の恒温室内に7日間放置して発泡性複合ポリスチレン系樹脂粒子を得た。

[0084]（複合ポリスチレン系樹脂発泡粒子の製造）

次いで、発泡性複合ポリスチレン系樹脂粒子1500gを、ジnkステアレート1.2g、ヒドロキシステアリン酸トリグリセリド1.2g及びポリエチレングリコール（MW＝300）0.75gからなる表面処理剤で被覆処理した。処理後、スチームで予熱した常圧予備発泡機に発泡性複合ポリスチレン系樹脂粒子を投入し、攪拌しながら約0.03MPaの設定でスチームを導入して、約2～3分間で50倍の嵩倍数まで予備発泡させた。

[0085]（発泡成形体の製造）

予備発泡後、常温で24時間熟成した嵩倍数50倍の複合ポリスチレン系樹脂発泡粒子を、内寸300mm×400mm×50mm（厚さ）の直方体形状のキャビティを有する成形金型を備えた発泡ビーズ自動成型機（積水工機製作所社製、ACE-3SP）のキャビティ内に充填し、次の条件でスチーム加熱及び冷却した後に発泡成形体を金型から取り出し、発泡成形体を得た。

（成形条件）金型加熱	：	5秒
一方加熱	：	10秒
逆一方加熱	：	5秒
両面加熱	：	20秒
水冷	：	10秒

設定スチーム圧：0.06、0.07、0.08MPa

得られた複合ポリスチレン系樹脂粒子、複合ポリスチレン系樹脂発泡粒子及び発泡成形体を上記の方法により測定・評価した。それらの結果を表1及び2に示す。

また、図 1 に複合ポリスチレン系樹脂発泡粒子断面の走査型電子顕微鏡（SEM）写真（a）及び内部気泡膜の透過型電子顕微鏡（TEM）写真（b）を示す。

[0086] 実施例 2

複合ポリスチレン系樹脂粒子の製造において、アクリル酸ブチルの代わりにアクリル酸 2-エチルヘキシルを用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、複合ポリスチレン系樹脂粒子、発泡性複合ポリスチレン系樹脂粒子、複合ポリスチレン系樹脂発泡粒子及び発泡成形体を得、測定・評価した。それらの結果を表 1 及び 2 に示す。

[0087] 実施例 3

複合ポリスチレン系樹脂粒子の製造において、アクリル酸ブチルの代わりにアクリル酸エチルを用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、複合ポリスチレン系樹脂粒子、発泡性複合ポリスチレン系樹脂粒子、複合ポリスチレン系樹脂発泡粒子及び発泡成形体を得、測定・評価した。それらの結果を表 1 及び 2 に示す。

[0088] 実施例 4

（複合ポリスチレン系樹脂粒子の製造）

内容積 5 リットルの攪拌機付き重合容器に、水 2000 g、前記ポリスチレン系樹脂種粒子（B-1）600 g、懸濁安定剤としてピロリン酸マグネシウム 10.0 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ナトリウム 0.4 g を供給して攪拌しながら 75℃ に昇温した。

次に、重合開始剤としてジクミルパーオキサイド 1.2 g を溶解させたアクリル酸ブチル 400 g を前記 5 リットル重合容器に供給してから、種粒子内に吸収させ、75℃ で 60 分保持後、130℃ に昇温して 2 時間保持した。

その後、75℃ の温度に下げ、重合開始剤としてベンゾイルパーオキサイド 4.0 g 及び t-ブチルパーオキシベンゾエート 0.7 g を溶解させたスチレンモノマー 200 g を前記 5 リットル重合容器に供給してから、種粒子

内に吸収させ、75℃で60分保持した。

続いて、反応液を75℃から120℃まで180分で昇温しつつ、かつスチレンモノマー800gを75℃から115℃まで160分間で重合容器内に一定量ずつ供給した。120℃に昇温した後、更に140℃に昇温して2時間経過後に冷却し、複合ポリスチレン系樹脂粒子（C）を得た。

発泡性複合ポリスチレン系樹脂粒子、複合ポリスチレン系樹脂発泡粒子及び発泡成形体の製造は実施例1と同様にして、発泡成形体を得、測定、評価した。それらの結果を表1及び2に示す。

[0089] 実施例5

複合ポリスチレン系樹脂粒子の製造において、前記ポリスチレン系樹脂種粒子（B-1）の代わりに前記ポリスチレン系樹脂種粒子（B-2）を用い、ベンゾイルパーオキサイド4.0gを3.0gに変更したこと以外は実施例4と同様にして、複合ポリスチレン系樹脂粒子、発泡性複合ポリスチレン系樹脂粒子、複合ポリスチレン系樹脂発泡粒子及び発泡成形体を得、測定・評価した。それらの結果を表1及び2に示す。

[0090] 実施例6

複合ポリスチレン系樹脂粒子の製造において、ベンゾイルパーオキサイド5.2gを6.5gに変更したこと以外は実施例1と同様にして、複合ポリスチレン系樹脂粒子、発泡性複合ポリスチレン系樹脂粒子、複合ポリスチレン系樹脂発泡粒子及び発泡成形体を得、測定・評価した。それらの結果を表1及び2に示す。

[0091] 実施例7

複合ポリスチレン系樹脂粒子の製造において、重合開始剤としてのジクミルパーオキサイド0.6g以外にジビニルベンゼン0.2gを溶解させたアクリル酸ブチル200gを5リットル重合容器に供給し、ベンゾイルパーオキサイド5.2gを7.15gに変更したこと以外は実施例1と同様にして、複合ポリスチレン系樹脂粒子、発泡性複合ポリスチレン系樹脂粒子、複合ポリスチレン系樹脂発泡粒子及び発泡成形体を得、測定・評価した。それら

の結果を表 1 及び 2 に示す。

[0092] 実施例 8

複合ポリスチレン系樹脂粒子の製造において、ベンゾイルパーオキサイド 5.2 g を 2.6 g に変更したこと以外は実施例 1 と同様にして、複合ポリスチレン系樹脂粒子、発泡性複合ポリスチレン系樹脂粒子、複合ポリスチレン系樹脂発泡粒子及び発泡成形体を得、測定・評価した。それらの結果を表 1 及び 2 に示す。

[0093] 実施例 9

発泡性複合ポリスチレン系樹脂粒子の製造において、発泡剤として n-ペンタン／イソペンタン＝75／25～85／15 のペンタン（ガス種 a：コスモ石油社製、製品名ペンタン）の代わりに n-ブタン／i-ブタン＝60／40～70／30 のブタン（ガス種 b：コスモ石油社製、製品名コスモブタンシルバー）を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、複合ポリスチレン系樹脂粒子、発泡性複合ポリスチレン系樹脂粒子、複合ポリスチレン系樹脂発泡粒子及び発泡成形体を得、測定・評価した。それらの結果を表 1 及び 2 に示す。

[0094] 実施例 10

複合ポリスチレン系樹脂粒子の製造において、重合開始剤としてのジクミルパーオキサイド 1.2 g 以外にジビニルベンゼン 1.0 g を溶解させたアクリル酸ブチル 400 g を 5 リットル重合容器に供給したこと以外は実施例 4 と同様にして、複合ポリスチレン系樹脂粒子、発泡性複合ポリスチレン系樹脂粒子、複合ポリスチレン系樹脂発泡粒子及び発泡成形体を得、測定・評価した。それらの結果を表 1 及び 2 に示す。

[0095] 実施例 11

複合ポリスチレン系樹脂粒子の製造において、ベンゾイルパーオキサイド 5.2 g の代わりに t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート 6.5 g を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、複合ポリスチレン系樹脂粒子、発泡性複合ポリスチレン系樹脂粒子、複合ポリスチレン系樹脂発泡粒子

及び発泡成形体を得、測定・評価した。それらの結果を表1及び2に示す。

[0096] 実施例12

複合ポリスチレン系樹脂粒子の製造において、ベンゾイルパーオキサイド5.2gを9.1gにしたこと以外は実施例1と同様にして、複合ポリスチレン系樹脂粒子、発泡性複合ポリスチレン系樹脂粒子、複合ポリスチレン系樹脂発泡粒子及び発泡成形体を得、測定・評価した。それらの結果を表1及び2に示す。

[0097] 比較例1

(ポリスチレン系樹脂粒子の製造)

内容積5リットルの攪拌機付き重合容器に、水2000g、前記ポリスチレン系樹脂種粒子(B-1)500g、懸濁安定剤としてピロリン酸マグネシウム8.0g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ナトリウム0.4gを供給して攪拌しながら75℃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6.0g及びt-ブチルパーオキシベンゾエート0.75gを溶解させたスチレンモノマー100gを前記5リットル重合容器に供給してから、種粒子内にスチレンモノマーを吸収させ、75℃で30分保持した。

続いて、反応液を75℃から120℃まで180分で昇温しつつ、かつスチレンモノマー1400gを75℃から115℃まで160分で重合容器内に一定量ずつ供給した。次いで120℃に昇温した後、更に130℃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。

[0098] (発泡性ポリスチレン系樹脂粒子の製造)

次いで、内容積5リットルの攪拌機付き重合容器に、水2200g、ポリスチレン系樹脂粒子(C)1800g、懸濁安定剤としてピロリン酸マグネシウム7.2g及びドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.36gを供給して攪拌しながら100℃に昇温した。次に、発泡剤としてn-ブタン/i-ブタン=60/40~70/30のブタン(ガス種b:コスモ石油社製、製品名コスモブタンシルバー)126gを前記5リットル重合容器に圧入

して3時間保持した後、30℃以下まで冷却し、重合容器内から取り出した。続いて、乾燥させ、13℃の恒温室内に7日間放置して発泡性ポリスチレン系樹脂粒子を得た。

ポリスチレン系樹脂発泡粒子及び発泡成形体の製造を、実施例1の複合ポリスチレン系樹脂発泡粒子及び発泡成形体の製造に準じて行い、発泡成形体を得、測定、評価した。それらの結果を表1及び2に示す。

[0099] 比較例2

(ゴム変性ポリスチレン系樹脂粒子の製造)

ブタジエン成分が60重量%であるスチレン-ブタジエンブロック共重合体をスチレンモノマーに溶解させて14.5重量%溶液とした。この溶液100重量部にエチルベンゼン5重量部、1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン0.05重量部及びt-ドデシルメルカプタン0.05重量部を添加して重合原料液を得た。

次いで、得られた重合原料液を、内容積5リットルの攪拌機付き重合容器に供給して次の条件で重合を行った。重合温度105℃で3時間、温度を上げ130℃で2時間、更に温度を上げ145℃で1時間重合させた後、得られた重合液を加熱真空下の脱揮装置に送り未反応スチレンモノマー及びエチルベンゼンを除去して、重合体を得た。

得られた重合体を押出機に供給、混練し、ダイの細孔からストランドを引き、直ちに水冷した後、直径約1mm、長さ約1.5mmのペレット状に切断した。得られたペレット状のゴム変性ポリスチレン系樹脂粒子におけるブタジエン成分の含有量は、スチレン-ブタジエンブロック共重合体、スチレンのマスバランスから算出したところ10.5重量%であった。

[0100] (発泡性ゴム変性ポリスチレン系樹脂粒子の製造)

次いで、別の内容積5リットルの攪拌機付き重合容器に、水2200g、ゴム変性ポリスチレン系樹脂粒子1800g、懸濁安定剤としてピロリン酸マグネシウム7.2g及びドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.36gを供給して攪拌しながら125℃に昇温した。次に、発泡剤としてn-ペ

ンタン／イソペンタン＝75／25～85／15のペンタン（ガス種a：コスモ石油社製、製品名ペンタン）144gを前記5リットル重合容器に圧入して5時間保持することで発泡性ゴム変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、発泡性ゴム変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。

[0101]（ゴム変性ポリスチレン系樹脂発泡粒子及び発泡成形体の製造）

ゴム変性ポリスチレン系樹脂発泡粒子及び発泡成形体の製造を、実施例1の複合ポリスチレン系樹脂発泡粒子及び発泡成形体の製造に準じて行い、発泡成形体を得、測定、評価した。それらの結果を表1及び2に示す。

[0102]

[表1]

	複合PS系樹脂粒子				発泡性複合PS系樹脂粒子		複合PS系樹脂発泡粒子			
	核PS	AE	核PS/AE/SM (重量比)	平均粒子径 (nm)	種類	添加量 (wt%/樹脂 粒子)	嵩密度 (g/cm ³)	評価		
								γス/対比 b/a	Mw ×10 ⁻⁴	Mz/Mw
実施例 1	B-1	Ab	25/10/65	1.04	a	8	0.02	40.1	26.4	2.56
実施例 2	B-1	Aeb	25/10/65	1.04	a	8	0.02	38.3	26.7	2.59
実施例 3	B-1	Ae	25/10/65	1.03	a	8	0.02	37.8	26.1	2.52
実施例 4	B-1	Ab	30/20/50	0.93	a	8	0.02	36.5	26.3	2.54
実施例 5	B-2	Ab	30/20/50	1.54	a	8	0.02	45.3	29.4	2.63
実施例 6	B-1	Ab	25/10/65	1.04	a	8	0.02	29.6	23.6	2.28
実施例 7	B-1	Ab	25/10/65	1.04	a	8	0.02	14.7	21.3	2.17
実施例 8	B-1	Ab	25/10/65	1.04	a	8	0.02	58.4	33.6	3.15
実施例 9	B-1	Ab	25/10/65	1.04	b	8	0.02	39.1	26.5	2.55
実施例 10	B-2	Ab	30/20/50	0.92	a	8	0.02	7.5	25.9	2.61
実施例 11	B-2	Ab	25/10/65	1.03	a	8	0.02	67.5	30.2	1.94
実施例 12	B-1	Ab	25/10/65	1.03	a	8	0.02	15.3	18.7	2.21
比較例 1	B-1	—	25/ 0/75	1.08	b	7	0.02	—	28.3	2.83
比較例 2	PB/PS=10.5/89.5			1.10	a	8	0.02	4.3	25.7	2.19

核PS：ポリスチレン系樹脂粒子

AE：アクリル酸エステル

SM：スチレンモノマー（ポリスチレンに相当）

Ab：アクリル酸ブチル

Aeb：アクリル酸-2-エチルヘキシル

Ae：アクリル酸エチル

Mw：重量平均分子量

Wz：z平均分子量

PB/PS：ポリブタジエン成分/ポリスチレン成分

[0103]

[表2]

	複合PS系樹脂脂発泡成形体評価									
	密度 (g/cm ³)	7μm ² 分比 d/c	Mw × 10 ⁻⁴	Mz/Mw	落球衝撃値 (cm)	曲げ破断点 変位量 (mm)	割れ量 (%)	成形性		
								0.06MPa	0.07MPa	0.08MPa
実施例 1	0.02	41.1	26.7	2.53	16.5 (◎)	15.8 (◎)	42.2 (◎)	◎	◎	◎
実施例 2	0.02	39.1	26.5	2.61	16.5 (◎)	16.3 (◎)	41.7 (◎)	◎	◎	◎
実施例 3	0.02	38.3	26.3	2.49	14.5 (◎)	14.5 (◎)	43.3 (◎)	◎	◎	◎
実施例 4	0.02	37.3	26.6	2.51	15.5 (◎)	15.1 (◎)	42.5 (◎)	◎	◎	◎
実施例 5	0.02	46.9	29.7	2.65	17.5 (◎)	17.3 (◎)	40.8 (◎)	◎	◎	◎
実施例 6	0.02	30.3	23.4	2.31	14.5 (◎)	14.6 (◎)	43.5 (◎)	◎	◎	◎
実施例 7	0.02	15.3	21.1	2.13	12.5 (○)	13.5 (○)	45.3 (○)	◎	◎	◎
実施例 8	0.02	59.3	33.8	3.19	15.5 (◎)	15.3 (◎)	41.9 (◎)	○	◎	◎
実施例 9	0.02	40.5	26.9	2.53	12.5 (○)	13.8 (○)	45.3 (○)	◎	◎	◎
実施例 10	0.02	8.1	25.5	2.63	9.5 (△)	10.8 (△)	52.3 (△)	○	○	○
実施例 11	0.02	68.1	39.5	1.93	10.5 (△)	11.3 (△)	50.8 (△)	×	△	○
実施例 12	0.02	16.1	18.3	2.23	10.3 (△)	10.9 (△)	51.8 (△)	○	○	△
比較例 1	0.02	—	26.7	2.85	7.5 (×)	8.6 (×)	55.8 (×)	◎	◎	◎
比較例 2	0.02	5.5	25.3	2.21	8.5 (×)	9.8 (×)	55.3 (×)	○	○	△

[0104] 実施例 1 3

(複合ポリスチレン系樹脂粒子の製造)

内容積 5 リットルの攪拌機付き重合容器に、水 2000 g、種粒子として実施例 1 で得られたポリスチレン系樹脂粒子 (B-1) 500 g、懸濁安定剤としてピロリン酸マグネシウム 10.0 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ナトリウム 1.6 g を供給して攪拌しながら 75℃ に昇温した。

次に、重合開始剤としてジクミルパーオキサイド 0.6 g とポリブタジエン末端アクリレート (大阪有機化学工業社製、製品名: BAC-45) 10 g を溶解させたアクリル酸ブチル 200 g を前記 5 リットル重合容器に供給してから、種粒子内にアクリル酸ブチルを吸収させ、75℃ で 60 分保持後、130℃ に昇温して 2 時間保持した。

その後、75℃ に冷却し、重合開始剤としてベンゾイルパーオキサイド 7.0 g 及び *t*-ブチルパーオキシベンゾエート 0.75 g を溶解させたスチレン単量体 200 g を前記 5 リットル重合容器に供給してから、種粒子内にスチレン単量体を吸収させ、75℃ で 60 分保持して重合させて反応液を得た。

続いて、反応液を 75℃ から 120℃ まで 180 分で昇温しつつ、かつスチレン単量体 1100 g を 160 分で重合容器内に一定量ずつ供給した。次いで、120℃ に昇温した後、140℃ に昇温して 2 時間経過後に冷却し、複合ポリスチレン系樹脂粒子 (C) を得た。

[0105] (発泡性複合ポリスチレン系樹脂粒子の製造)

次いで、別の内容積 5 リットルの攪拌機付き重合容器に、水 2200 g、複合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 7.2 g 及びドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 1.44 g を供給して攪拌しながら 125℃ に昇温した。次に、発泡剤として *n*-ペンタン / *i*-ペンタン = 75 / 25 ~ 85 / 15 のペンタン (ガス種 a: コスモ石油社製、製品名ペンタン) 144 g を前記 5 リットル重合容器に圧入して 3 時間保持した後、30℃ 以下まで冷却し、重合容器内から取り出した。続いて、乾燥させ、13℃ の恒温室内に 5 日間放置して発泡性複合ポリ

スチレン系樹脂粒子を得た。

[0106] (複合ポリスチレン系樹脂発泡粒子及び発泡成形体の製造)

実施例 1 と同様にして、得られた発泡性粒子から予備発泡粒子及び発泡成形体を得、測定・評価した。それらの結果を表 3 及び 4 に示す。

[0107] 実施例 1 4

複合ポリスチレン系樹脂粒子の製造において、ポリブタジエン末端アクリレート 10 g を 16 g とすること以外は、実施例 1 3 と同様にして、複合ポリスチレン系樹脂粒子、発泡性複合ポリスチレン系樹脂粒子、複合ポリスチレン系樹脂発泡粒子及び発泡成形体を得、測定・評価した。それらの結果を表 3 及び 4 に示す。

[0108] 実施例 1 5

複合ポリスチレン系樹脂粒子の製造において、ポリブタジエン末端アクリレート 10 g を 20 g とすること以外は、実施例 1 3 と同様にして、複合ポリスチレン系樹脂粒子、発泡性複合ポリスチレン系樹脂粒子、複合ポリスチレン系樹脂発泡粒子及び発泡成形体を得、測定・評価した。それらの結果を表 3 及び 4 に示す。

[0109] 実施例 1 6

複合ポリスチレン系樹脂粒子の製造において、ポリブタジエン末端アクリレート 10 g を 40 g とすること以外は、実施例 1 3 と同様にして、複合ポリスチレン系樹脂粒子、発泡性複合ポリスチレン系樹脂粒子、複合ポリスチレン系樹脂発泡粒子及び発泡成形体を得、測定・評価した。それらの結果を表 3 及び 4 に示す。

[0110] 実施例 1 7

(発泡性粒子の被覆)

内容積 20L のタンブラーミキサーに、上記発泡性複合ポリスチレン系樹脂粒子 1500 g を投入した。次いで、ジンクステアレート 1.2 g、ヒドロキシステアリン酸トリグリセリド 1.2 g、グリセリンモノステアレート 0.75 g、並びに帯電防止剤としてポリオキシエチレンヒドロキシアルキルア

ミン（タナカ化学研究所製、商品名アンチスター80FS）15.0 gを順次投入し、15分間攪拌した。次いで、ポリエチレングリコール（MW=300）0.75 g、ジイソブチルアジペート0.45 gを投入し15分間に亘って攪拌して発泡性ポリスチレン系樹脂粒子の表面に前記表面処理剤を被覆した。

上記以外は、実施例13と同様にして、複合ポリスチレン系樹脂粒子、発泡性複合ポリスチレン系樹脂粒子、複合ポリスチレン系樹脂発泡粒子及び発泡成形体を得、測定・評価した。それらの結果を表3及び4に示す。

また、図4～6に、それぞれ実施例13～15の発泡粒子断面の走査型電子顕微鏡（SEM）写真を、図7に実施例14の発泡成形体断面の透過型電子顕微鏡（TEM）写真を示す。

[0111]

[表3]

	複合PS系樹脂粒子					発泡性複合PS系樹脂粒子		複合PS系樹脂発泡粒子			
	核PS	AE	核PS/AE/SM (重量比)	PBA (重量部)	平均粒子径 (nm)	種類	仕込みガス (wt%/樹脂 粒子)	発密度 (g/cm ³)	72 ^h 外比 b/a	Mw × 10 ⁻⁴	Mz/Mw
実施例 1 3	B-1	Ab	25/10/65	0.5	1.08	a	8	0.02	15.2	26.1	2.35
実施例 1 4	B-1	Ab	25/10/65	0.8	1.07	a	8	0.02	8.3	25.9	2.33
実施例 1 5	B-1	Ab	25/10/65	1.0	1.04	a	8	0.02	8.0	28.1	2.79
実施例 1 6	B-1	Ab	25/10/65	2.0	1.05	a	8	0.02	18.1	29.0	2.87
実施例 1 7	B-1	Ab	25/10/65	0.5	1.08	a	8	0.02	15.2	26.1	2.35

核PS：ポリスチレン系樹脂種粒子

AE：アクリル酸エステル

SM：スチレンモノマー（ポリスチレンに相当）

Ab：アクリル酸ブチル

PBA：ポリブタジエン末端アクリレート

Mw：重量平均分子量

Mz：z平均分子量

[0112]

[表4]

	複合PS系樹脂脂梁泡成形体評価									
	嵩密度 (g/cm ³)	γ 外比 d/c	Mw ×10 ⁻⁴	Mz/Mw	落球衝撃値 (cm)	曲げ破断点 変位量 (mm)	割れ量 (%)	成形性		
								0.06MPa	0.07MPa	0.08MPa
実施例 1 3	0.02	15.7	26.5	2.47	19.5 (◎)	19.8 (◎)	40.9 (◎)	◎	◎	◎
実施例 1 4	0.02	10.3	26.1	2.48	17.5 (◎)	17.8 (◎)	41.9 (◎)	◎	◎	◎
実施例 1 5	0.02	10.1	27.8	2.72	16.5 (◎)	17.9 (◎)	42.0 (◎)	◎	◎	◎
実施例 1 6	0.02	18.3	29.0	2.86	18.5 (◎)	17.4 (◎)	41.8 (◎)	○	◎	◎
実施例 1 7	0.02	15.7	26.5	2.47	19.5 (◎)	19.8 (◎)	40.9 (◎)	◎	◎	◎

実施例 1 7 の帯電防止性能の結果：○

符号の説明

- [0113]
- a ポリアクリル酸アルキルエステル系樹脂微粒子の厚さ
 - b ポリアクリル酸アルキルエステル系樹脂微粒子の気泡膜面方向の長さ
 - g ポリアクリル酸アルキルエステル系樹脂微粒子
 - t 気泡膜厚み
 - 1 試験片
 - 2 錘
 - 3 亀裂
 - H 亀裂寸法
 - T 試験片の厚み

請求の範囲

- [請求項1] 複数の気泡とそれらを区画する気泡膜を有し、前記気泡膜が連続相を形成するポリスチレン系樹脂と、前記連続相中に分散されて分散相を形成するポリアクリル酸アルキルエステル系樹脂微粒子とを含み、前記ポリスチレン系樹脂が前記ポリアクリル酸アルキルエステル系樹脂微粒子で複合化された複合ポリスチレン系樹脂発泡粒子であり、
- 前記分散相が、前記複合ポリスチレン系樹脂発泡粒子の気泡膜断面の気泡膜厚み方向に複数でかつ層状に存在する複合ポリスチレン系樹脂発泡粒子。
- [請求項2] 前記分散相が、前記複合ポリスチレン系樹脂発泡粒子の気泡膜断面の気泡膜厚み方向の寸法（ポリアクリル酸アルキルエステル系樹脂微粒子の厚さ）及び気泡膜面方向の寸法（ポリアクリル酸アルキルエステル系樹脂微粒子の長さ）をそれぞれ a 及び b としたときに、 7 以上 60 以下のアスペクト比（ b/a ）を有する請求項1に記載の複合ポリスチレン系樹脂発泡粒子。
- [請求項3] 前記ポリスチレン系樹脂が、重量平均分子量（MW） $200,000 \sim 350,000$ 及び重量平均分子量（MW）に対するZ平均分子量（MZ）の比（ MZ/MW ） $2 \sim 4$ を有する請求項1に記載の複合ポリスチレン系樹脂発泡粒子。
- [請求項4] 前記アスペクト比（ b/a ）が、 20 以上 50 以下である請求項2に記載の複合ポリスチレン系樹脂発泡粒子。
- [請求項5] 前記ポリアクリル酸アルキルエステル系樹脂微粒子が、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル又はこれらの混合物の重合体から形成されてなる請求項1に記載の複合ポリスチレン系樹脂発泡粒子。
- [請求項6] 前記ポリアクリル酸アルキルエステル系樹脂微粒子が、前記ポリスチレン系樹脂 100 重量部に対して $5 \sim 100$ 重量部である請求項1に記載の複合ポリスチレン系樹脂発泡粒子。

- [請求項7] 前記複合ポリスチレン系樹脂発泡粒子が、ポリブタジエン末端アクリレート由来の成分をさらに含む請求項1に記載の複合ポリスチレン系樹脂発泡粒子。
- [請求項8] 前記複合ポリスチレン系樹脂発泡粒子が、 0.015 g/cm^3 以上 0.1 g/cm^3 以下の嵩密度を有する請求項1に記載の複合ポリスチレン系樹脂発泡粒子。
- [請求項9] 前記複合ポリスチレン系樹脂発泡粒子が、ペンタンを主成分とする揮発性発泡剤を発泡性ポリスチレン系樹脂粒子に対して2～10重量%含有させた発泡性ポリスチレン系樹脂粒子を予備発泡させたものである請求項1に記載の複合ポリスチレン系樹脂発泡粒子。
- [請求項10] 前記複合ポリスチレン系樹脂発泡粒子が、帯電防止剤含有成分で表面被覆されてなる請求項1に記載の複合ポリスチレン系樹脂発泡粒子。
- [請求項11] 複数の気泡とそれらを区画する気泡膜を有し、前記気泡膜が連続相を形成するポリスチレン系樹脂と、前記連続相中に分散されて分散相を形成するポリアクリル酸アルキルエステル系樹脂微粒子とを含み、前記ポリスチレン系樹脂が前記ポリアクリル酸アルキルエステル系樹脂微粒子で複合化された複合ポリスチレン系樹脂発泡成形体であり、
前記分散相が、前記複合ポリスチレン系樹脂発泡成形体の気泡膜断面の気泡膜厚み方向に複数でかつ層状に存在する複合ポリスチレン系樹脂発泡成形体。
- [請求項12] 前記分散相が、前記複合ポリスチレン系樹脂発泡成形体の気泡膜断面の気泡膜厚み方向の寸法（ポリアクリル酸アルキルエステル系樹脂微粒子の厚さ）及び気泡膜面方向の寸法（ポリアクリル酸アルキルエステル系樹脂微粒子の長さ）をそれぞれc及びdとしたときに、7以上60以下のアスペクト比（ d/c ）を有する請求項11に記載の複合ポリスチレン系樹脂発泡成形体。
- [請求項13] 前記ポリスチレン系樹脂が、重量平均分子量（MW）200,000

0～350、000及び重量平均分子量（MW）に対するZ平均分子量（MZ）の比（MZ／MW）2～4を有する請求項11に記載の複合ポリスチレン系樹脂発泡成形体。

[請求項14] 前記アスペクト比（ d/c ）が、20以上50以下である請求項12に記載の複合ポリスチレン系樹脂発泡成形体。

[請求項15] 前記ポリアクリル酸アルキルエステル系樹脂微粒子が、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル又はこれらの混合物の重合体から形成されてなる請求項11に記載の複合ポリスチレン系樹脂発泡成形体。

[請求項16] 前記ポリアクリル酸アルキルエステル系樹脂微粒子が、前記ポリスチレン系樹脂100重量部に対して5～100重量部である請求項11に記載の複合ポリスチレン系樹脂発泡成形体。

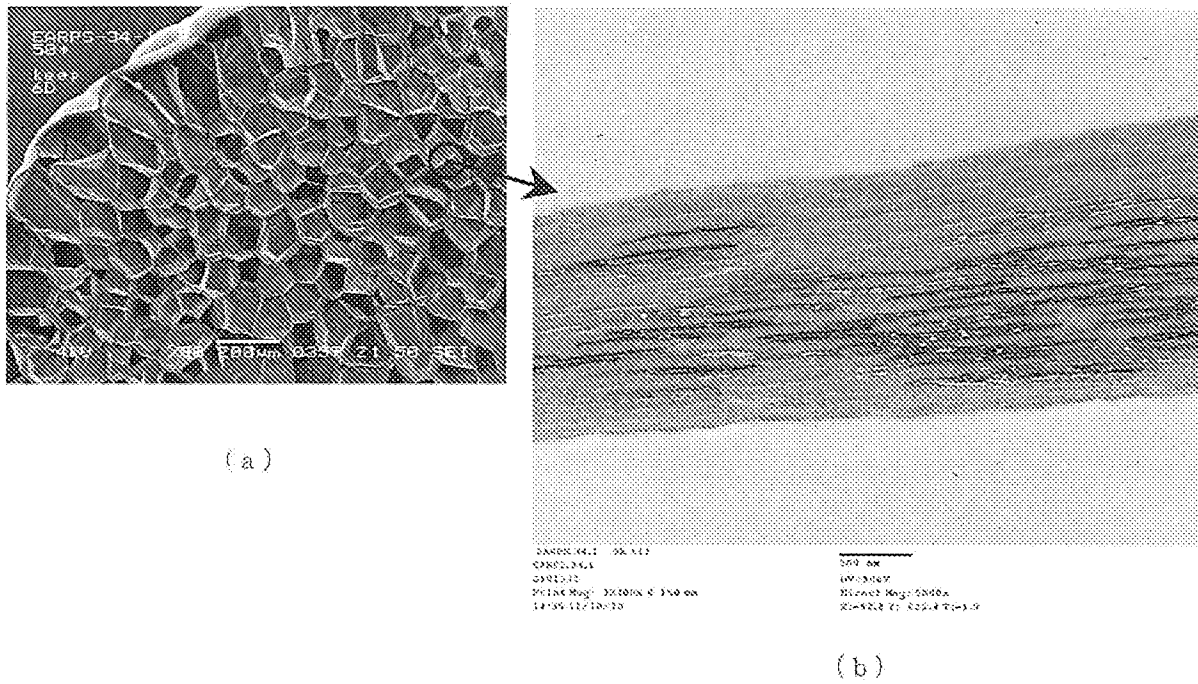
[請求項17] 前記複合ポリスチレン系樹脂発泡成形体が、ポリブタジエン末端アクリレート由来の成分をさらに含む請求項11に記載の複合ポリスチレン系樹脂発泡成形体。

[請求項18] 前記複合ポリスチレン系樹脂発泡成形体が、 0.015 g/cm^3 以上 0.1 g/cm^3 以下の嵩密度を有する請求項11に記載の複合ポリスチレン系樹脂発泡成形体。

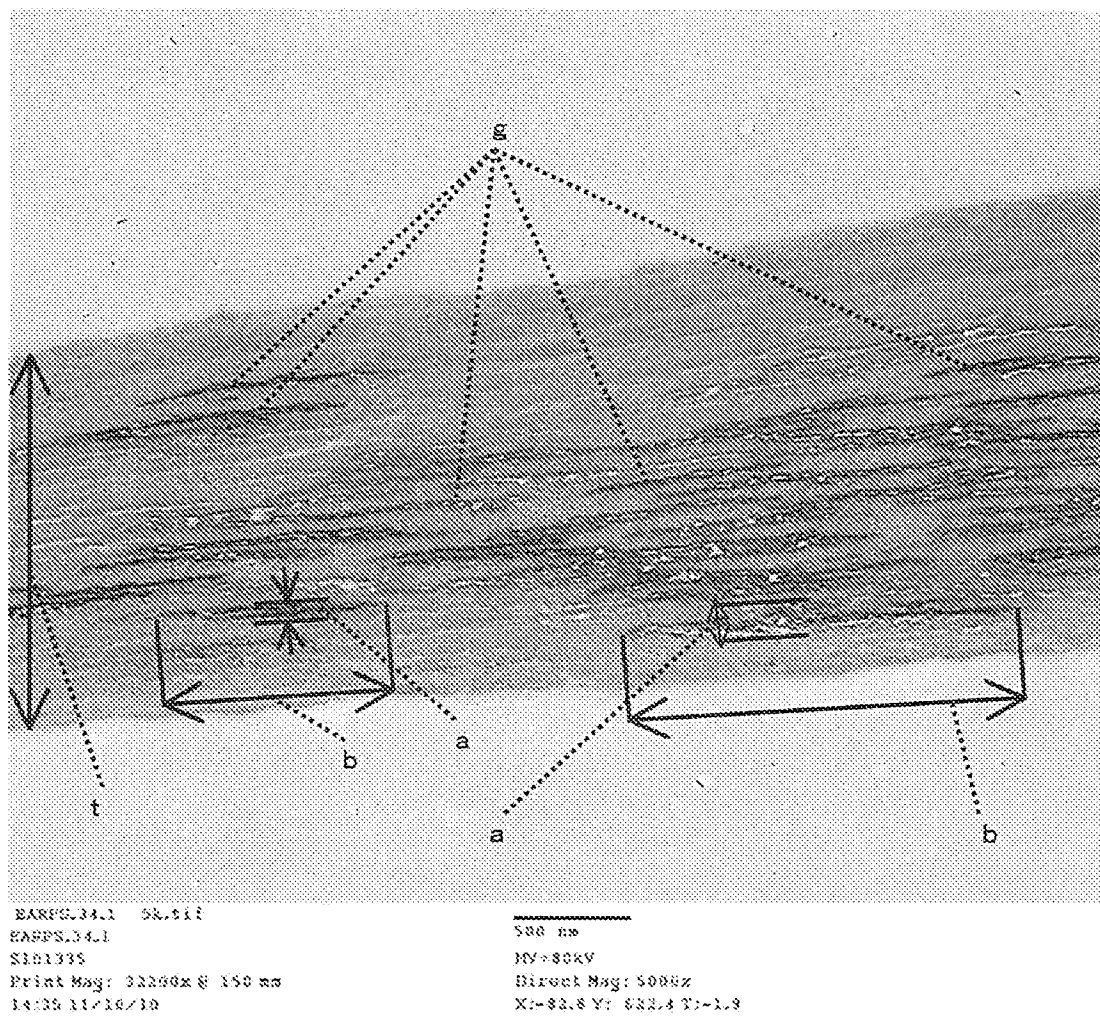
[請求項19] 前記複合ポリスチレン系樹脂発泡成形体が、 11 cm 以上のJIS K7211による落球衝撃値、 12 mm 以上のJIS K7221-1による曲げ破断点変位量及び50%未満のJIS Z0235による割れ量を有する請求項11に記載の複合ポリスチレン系樹脂発泡成形体。

[請求項20] 前記複合ポリスチレン系樹脂発泡成形体が、帯電防止剤含有成分で表面被覆した複合ポリスチレン系樹脂発泡粒子を発泡成形されてなる請求項11に記載の複合ポリスチレン系樹脂発泡成形体。

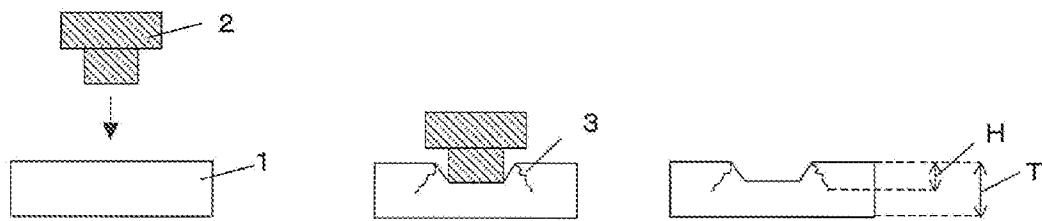
[図1]



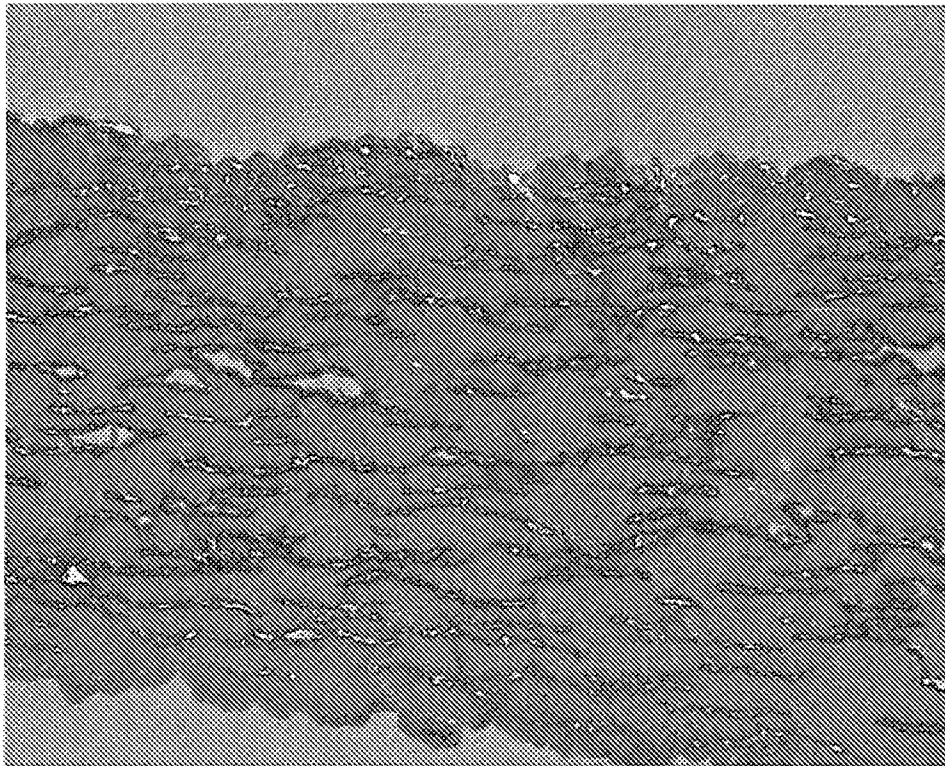
[図2]



[図3]



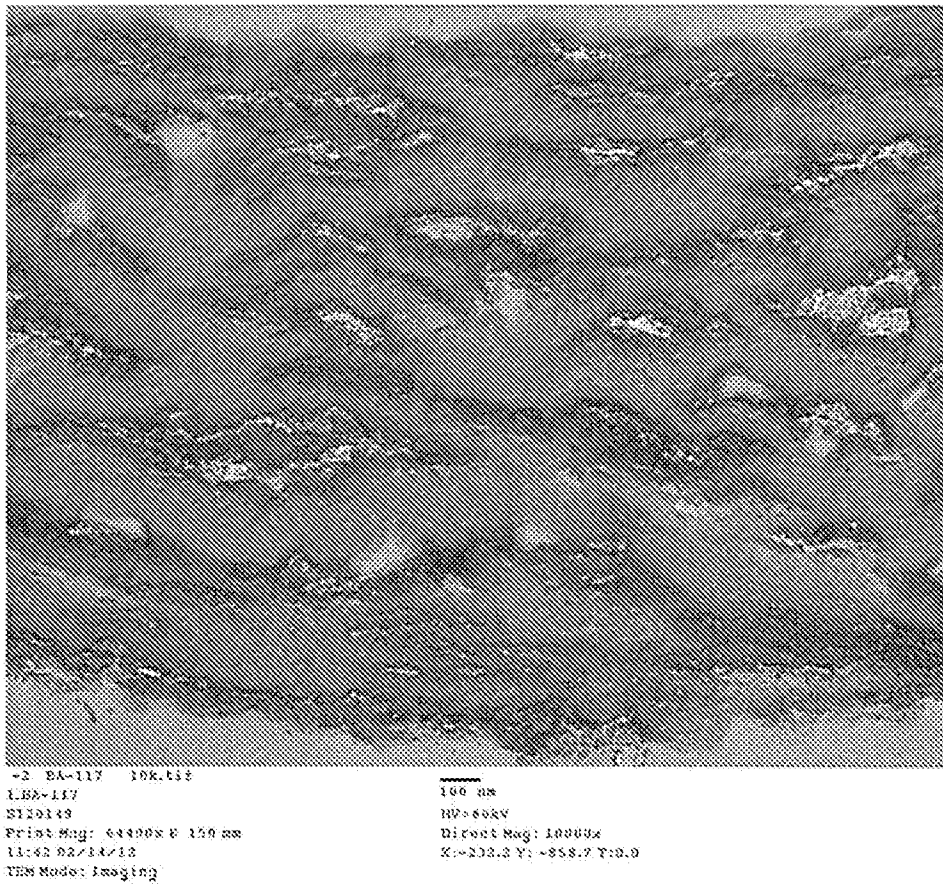
[図4]



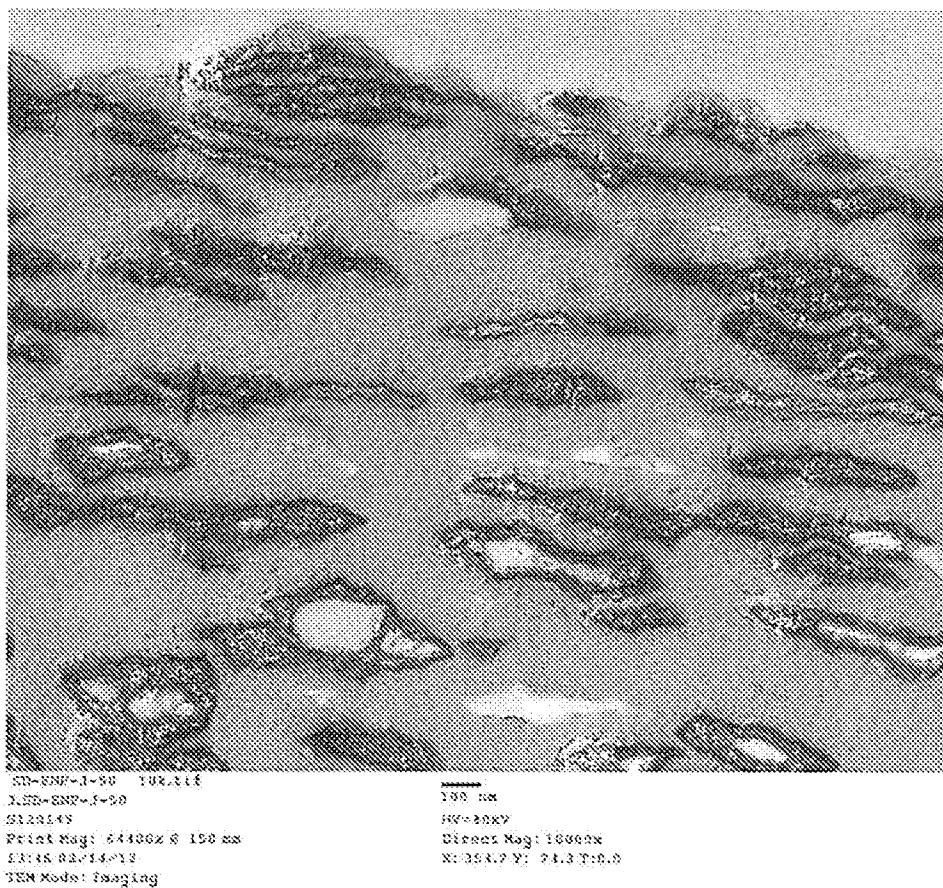
SP-JN 54.111
S.HS-JN
Print Mag: 10000x 51.00
17:40 08/01/11
TEM Mode: Imaging

500 nm
HV: 50kV
Direct Mag: 5000x
X: 195.3 Y: -586.1 T: 0.0

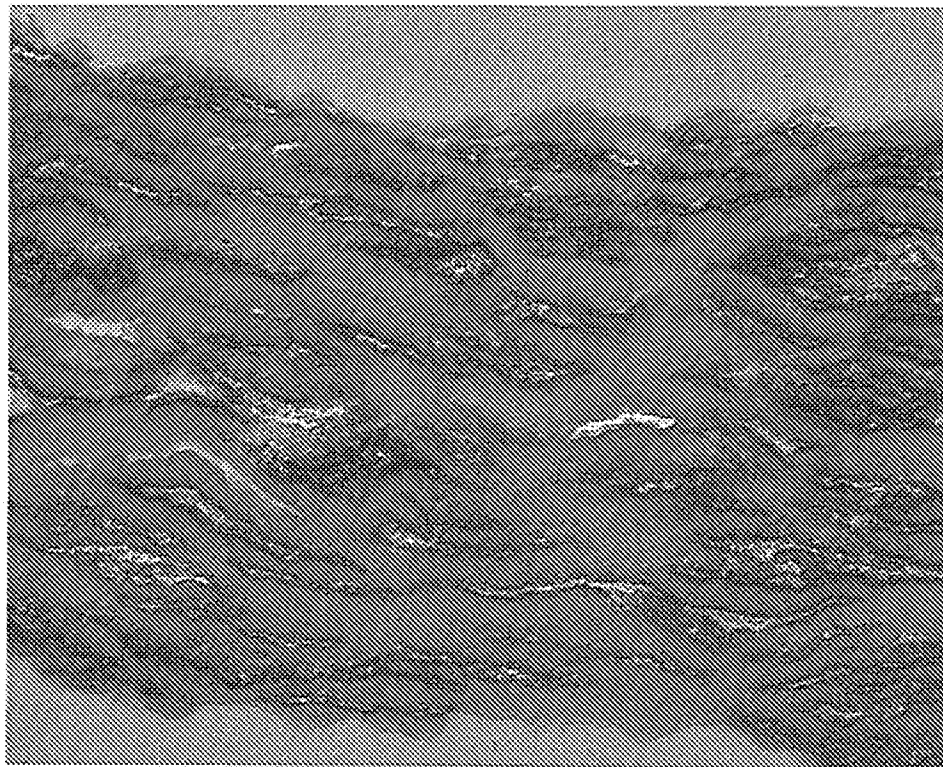
[図5]



[図6]



[図7]



BA-117 10k.tif
4.8A-1117
S120149
Print Mag: 54400x @ 150 mm
14:00:02/14/12
TECH Mode: Imaging

100 mm
HV: 80kV
Direct Mag: 10000x
X: -443.3 Y: 740.3 T: 0.0

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/055122

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08J9/18(2006.01)i, C08L25/06(2006.01)i, C08L33/08(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08J9/18, C08L25/06, C08L33/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CA/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	JP 2011-068817 A (Sekisui Plastics Co., Ltd.), 07 April 2011 (07.04.2011), claims; paragraphs [0054] to [0056]; examples (Family: none)	1-6, 8, 9, 11-16, 18, 19 7, 10, 17, 20
P, A		
A	WO 2009/096327 A1 (Sekisui Plastics Co., Ltd.), 06 August 2009 (06.08.2009), claims; examples & WO 2009/096327 A1 & CN 101925647 A & KR 10-2010-0099255 A	1-20
A	JP 2011-026511 A (Sekisui Plastics Co., Ltd.), 10 February 2011 (10.02.2011), claims; examples (Family: none)	1-20



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
15 March, 2012 (15.03.12)

Date of mailing of the international search report
27 March, 2012 (27.03.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/055122

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 56-011929 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 05 February 1981 (05.02.1981), claims (Family: none)	1-20

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08J9/18(2006.01)i, C08L25/06(2006.01)i, C08L33/08(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08J9/18, C08L25/06, C08L33/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CA/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
P, X	JP 2011-068817 A（積水化成品工業株式会社）2011.04.07, 特許請求の範囲, 段落[0054]～[0056], 実施例（ファミリーなし）	1-6, 8, 9, 11-16, 18, 19
P, A		7, 10, 17, 20
A	WO 2009/096327 A1（積水化成品工業株式会社）2009.08.06, 特許請求の範囲、実施例 & WO 2009/096327 A1 & CN 101925647 A & KR 10-2010-0099255 A	1-20

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 5 . 0 3 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

2 7 . 0 3 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

松元 洋

4 J

4 1 6 6

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2011-026511 A (積水化成品工業株式会社) 2011.02.10, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-20
A	JP 56-011929 A (日立化成工業株式会社) 1981.02.05, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-20