

(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2004-18782  
(P2004-18782A)

(43) 公開日 平成16年1月22日(2004.1.22)

|                              |               |             |
|------------------------------|---------------|-------------|
| (51) Int. Cl. <sup>7</sup>   | F I           | テーマコード (参考) |
| CO8J 9/18                    | CO8J 9/18 CET | 4FO74       |
| CO8K 5/10                    | CO8K 5/10     | 4J002       |
| CO8L 25/04                   | CO8L 25/04    |             |
| //(CO8L 25/04                | CO8L 25/04    |             |
| CO8L 91:00 )                 | CO8L 91:00    |             |
| 審査請求 未請求 請求項の数 8 OL (全 16 頁) |               |             |

|           |                              |          |                                                     |
|-----------|------------------------------|----------|-----------------------------------------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2002-178859 (P2002-178859) | (71) 出願人 | 000131810<br>株式会社ジェイエスピー<br>東京都千代田区丸の内三丁目4番2号       |
| (22) 出願日  | 平成14年6月19日 (2002.6.19)       | (74) 代理人 | 100079142<br>弁理士 高橋 祥泰                              |
|           |                              | (74) 代理人 | 100110700<br>弁理士 岩倉 民芳                              |
|           |                              | (72) 発明者 | 大竹 貴光<br>三重県四日市市大字六呂見653番2 三<br>菱化学フォームプラスティック株式会社内 |
|           |                              | (72) 発明者 | 七田 勝<br>三重県四日市市大字六呂見653番2 三<br>菱化学フォームプラスティック株式会社内  |
| 最終頁に続く    |                              |          |                                                     |

(54) 【発明の名称】 発泡性ポリスチレン系樹脂粒子

(57) 【要約】

【課題】 スチレン，トルエン等の芳香族炭化水素類の含有量及び放散量が少なく，優れた発泡性を有しており，得られる発泡成形体が高い強度と柔軟性を有する発泡性ポリスチレン系樹脂粒子を提供すること。

【解決手段】 重量平均分子量が20万～40万のスチレン系樹脂と，該スチレン系樹脂100重量%に対して，発泡剤として沸点が90以下有機化合物が3～10重量%と，可塑剤として常温で液体の脂肪酸エステル0.01～2重量%と常温で固体のパラフィン0.01～2重量%とを含有することを特徴とする発泡性ポリスチレン系樹脂粒子。脂肪酸エステルとしては，脂肪酸トリグリセリド，飽和脂肪酸エステルなどを用いる。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

重量平均分子量が 20 万 ~ 40 万のスチレン系樹脂と、該スチレン系樹脂 100 重量% に対して、  
発泡剤として沸点が 90 以下の有機化合物が 3 ~ 10 重量% と、  
可塑剤として常温で液体の脂肪酸エステル 0.01 ~ 2 重量% と常温で固体のパラフィン 0.01 ~ 2 重量% とを含有することを特徴とする発泡性ポリスチレン系樹脂粒子。

## 【請求項 2】

請求項 1 において、上記脂肪酸エステルは、脂肪酸グリセリドであることを特徴とする発泡性ポリスチレン系樹脂粒子。

## 【請求項 3】

請求項 1 又は 2 において、上記脂肪酸エステルは、脂肪酸トリグリセリドであることを特徴とする上記発泡性ポリスチレン系樹脂粒子。

## 【請求項 4】

請求項 1 において、上記脂肪酸エステルは、高級脂肪酸と高級脂肪族 1 価アルコールとのエステルであることを特徴とする上記発泡性ポリスチレン系樹脂粒子。

## 【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれか一項において、上記脂肪酸エステルは、飽和脂肪酸エステルであることを特徴とする上記発泡性ポリスチレン系樹脂粒子。

## 【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれか一項において、上記発泡剤は、炭素数 3 ~ 6 個の炭化水素化合物であることを特徴とする発泡性ポリスチレン系樹脂粒子。

## 【請求項 7】

請求項 1 ~ 6 のいずれか一項において、発泡性ポリスチレン系樹脂粒子中における、スチレン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、プロピルベンゼン、フタル酸エステル類の 1 種以上からなる芳香族炭化水素類の含有量は、0.2 重量% 以下であることを特徴とする発泡性ポリスチレン系樹脂粒子。

## 【請求項 8】

請求項 1 ~ 7 のいずれか一項において、上記発泡性ポリスチレン系樹脂粒子は、これを用いて成形した成形品から放出される、スチレン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、プロピルベンゼン、フタル酸エステル類の 1 種以上からなる芳香族炭化水素類の放散速度が、ADPAC で測定した場合に  $100 \mu\text{g} / \text{m}^2 \cdot \text{hr}$  以下であることを特徴とする上記発泡性ポリスチレン系樹脂粒子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【技術分野】

本発明は、スチレン、トルエン等の芳香族炭化水素類の含有量が少なく、優れた発泡性を有しており、得られる発泡成形体が高い強度を有するとともに優れた柔軟性を有する発泡成形体を製造することができる、発泡性ポリスチレン系樹脂粒子に関する。

## 【0002】

## 【従来技術】

スチレン系の発泡成形体は、スチレン系樹脂に発泡剤および発泡性改良のための可塑剤を添加して発泡性ポリスチレン系樹脂粒子を作製し、これを予備発泡した後に金型内で発泡成形することにより得られる。この発泡成形体は、優れた緩衝性、断熱性を有し、成形も容易で、さらに比較的安価な材料であるため、包装材、断熱材として広く用いられている。

## 【0003】

従来、発泡剤としては、ペンタンやブタン等の炭化水素が用いられている。可塑剤としては、発泡性ポリスチレン系樹脂粒子中に残存させたスチレンや、少量添加されたトルエンやキシレン、またシクロヘキサン等の有機溶剤が広く利用されている。このような発泡剤

10

20

30

40

50

や可塑剤の多くは、揮発性有機化合物である。

【0004】

従来、発泡剤や可塑剤として機能する揮発性有機化合物は、平均して、スチレン系樹脂粒子に対して6～9重量%含有されており、貯蔵、発泡、成形、加工等の各プロセスにおいて徐々に大気中に放出される。

【0005】

【解決しようとする課題】

最近、地球環境に対する配慮から、発泡性ポリスチレン系樹脂粒子中の発泡剤や有機溶剤を減量する試みがなされている。例えば、特開平4-268347号、特開平6-80708号、特開平10-17698号には、残存スチレンやベンゼンの含有量が少ない発泡性ポリスチレン系樹脂粒子及びその製造法が開示されている。

10

【0006】

また、従来、スチレン系発泡性樹脂粒子においては、スチレン系樹脂に対して優れた可塑効果を有するスチレン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、プロピルベンゼン、フタル酸エステル類といった芳香族炭化水素類等が可塑剤として用いられている。

【0007】

上記のように、近年、環境衛生に対する配慮から、上記のスチレン、トルエン等の芳香族炭化水素類の放散量の少ない材料の要望が強くなっている。

しかしながら、スチレン系発泡性樹脂粒子において、これら芳香族成分の含有量を単に低下させてしまうと、発泡性樹脂粒子の発泡性が悪くなったり、成形時における予備発泡粒子同士の融着が低下するという問題がある。

20

また、その対策としてスチレン系発泡性樹脂粒子の基材樹脂の分子量を低下させることも考えられるが、この場合には機械的強度が低下するという問題があった。

【0008】

本発明はかかる従来の問題点に鑑み、スチレン、トルエン等の芳香族炭化水素類の含有量及び放散量が少なく、優れた発泡性を有しており、得られる発泡成形体が高い強度と柔軟性を有する発泡性ポリスチレン系樹脂粒子を提供しようとするものである。

【0009】

【課題の解決手段】

請求項1記載の発明は、重量平均分子量が20万～40万のスチレン系樹脂と、該スチレン系樹脂100重量%に対して、

30

発泡剤として沸点が90以下の有機化合物が3～10重量%と、

可塑剤として常温で液体の脂肪酸エステル0.01～2重量%と常温で固体のパラフィン0.01～2重量%とを含有することを特徴とする発泡性ポリスチレン系樹脂粒子である。

【0010】

本発明によれば、上記特定のスチレン系樹脂と、該スチレン系樹脂100重量%に対して上記発泡剤と可塑剤とを上記重量%の範囲で含有している。

そのため、スチレン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、プロピルベンゼン、フタル酸エステル類の1種以上からなる芳香族炭化水素類の含有量が少なく、優れた発泡性を有しており、得られる発泡成形体が高い強度と優れた柔軟性を有するとともに外観が良く、収縮しにくい、発泡性ポリスチレン系樹脂粒子を提供することができる。

40

【0011】

【発明の実施の形態】

請求項1の発明において、上記スチレン系樹脂は、重量平均分子量が20万～40万である。これにより、高い発泡性を維持しつつ、優れた強度を有する発泡成形体を作成することができる。上記重量平均分子量はGPC(Gel Permeation Chromatography;ゲルパ-ミエ-ションクロマトグラフィ-)法により測定した値である。

【0012】

50

上記重量平均分子量が20万未満では、得られる発泡成形体の強度が低下するおそれがある。一方、重量平均分子量が40万を超えると、発泡性が低下し、目標の発泡倍率（例えば50～60倍）まで発泡させることが困難になったり、成形時に発泡粒子同士が融着しにくくなり、発泡成形体の強度が低下するおそれがある。

より好ましくは、スチレン系樹脂粒子の重量平均分子量は20万～38万、更に好ましくは22万から35万である。

#### 【0013】

次に、発泡性ポリスチレン系樹脂粒子の中には、上記スチレン系樹脂100重量%に対して、発泡剤として機能する沸点が90以下の有機化合物が、3～10重量%含有されている。

10

上記発泡剤として、沸点が90以下の有機化合物としては、例えばプロパン、ノルマルブタン、イソブタン、ノルマルペンタン、イソペンタン、ネオペンタン、ヘキサン等の脂肪族炭化水素、シクロブタン、シクロペンタン等の脂環系炭化水素等の炭素数3～6個の炭化水素化合物、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール類がある。

#### 【0014】

上記有機化合物の含有量が3重量%未満では、発泡性ポリスチレン系樹脂粒子の発泡性が低下し、目標の発泡倍率まで発泡させることが困難になるおそれがある。10重量%を超えると、ポリスチレン樹脂に対する溶解性に限界があるため経済的に無駄であり、さらに大気中に放出される揮発性有機化合物の量が多くなり、大気環境を汚染する恐れがある。

20

なお、より好ましくは、上記発泡剤の含有量は、3～8重量%である。

#### 【0015】

また、本発明にかかる発泡性ポリスチレン系樹脂粒子を製造するに当っては、スチレン系単量体を重合開始剤及び懸濁剤と界面活性剤の存在下で水性媒体中に分散させた後に重合反応を開始し、懸濁重合中に発泡剤を添加したり、または懸濁重合完了後に発泡剤を含浸させることができる。

スチレン系単量体を水性媒体に分散させる際には、予め両者を一括して仕込んでよいし、徐々に添加しながら行ってもよい。

#### 【0016】

次に、発泡性ポリスチレン系樹脂粒子の中には、スチレン系樹脂100重量%に対して、可塑剤として機能する常温で液体の脂肪酸エステルが0.01～2重量%含有されている。

30

上記脂肪酸エステルの含有量が0.01重量%未満では可塑効果が少なく、発泡成形体作製の際に目標の発泡倍率まで発泡させることが困難になる。

一方、2重量%を超えると、得られる発泡成形体の強度や耐熱性が低下し、製造コストも高くなるおそれがある。

なお、より好ましくは、上記脂肪酸エステルの含有量は0.1～1.5重量%である。また、上記常温とは、10～30をいう。

#### 【0017】

上記常温で液体の脂肪酸エステルとしては、カプロン酸、カプリル酸、カプリン酸、ラウリン酸、オレイン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸等のグリセリドが挙げられ、具体例としては、脂肪酸1価アルコールエステルとして、2-エチルヘキサン酸セチル、ヤシ脂肪酸メチル、ラウリン酸メチル、ミリスチン酸イソプロピル、パルミチン酸イソプロピル、パルミチン酸2-エチルヘキシル、牛脂脂肪酸メチル、ミリスチン酸オクチルドデシル、ステアリン酸ブチル、ステアリン酸2-エチルヘキシル、ステアリン酸イソトリデシル、カプリン酸メチル、ミリスチン酸メチル、オレイン酸メチル、オレイン酸イソブチル、オレイン酸オクチル、オレイン酸ラウリル、オレイン酸オレイル、オレイン酸2-エチルヘキシル、オレイン酸デシル、オレイン酸オクチルドデシル、オレイン酸イソブチル等、多価アルコールの脂肪酸エステルとして、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタンセスキオレエート等、グ

40

50

リセリンの脂肪酸エステルとしてオレイン酸モノグリセリド，オレイン酸ジグリセリド，2-エチルヘキサン酸トリグリセリド，カプリル酸モノグリセリド，カプリル酸ジグリセリド，カプリル酸トリグリセリド等が挙げられる。この中でも，可塑性に優れている脂肪酸1価アルコールエステルやトリグリセリドを可塑剤として使用することが好ましい。

上記常温で液体の脂肪酸エステルを可塑剤として使用する場合，発泡性，成形品の柔軟性などは優れるが，常温で液体であるため常に可塑効果があり添加量を増やすと成形品の表面外観や耐熱性が悪化しやすい傾向があり，また発泡性スチレン系樹脂より得られた発泡成形体が収縮しやすくなるおそれがあるという欠点を持つ。

【0018】

また，発泡性ポリスチレン系樹脂粒子の中には，上記常温で液体の脂肪酸エステルと併用して，スチレン系樹脂100重量%に対して，可塑剤として機能する常温で固体のパラフィンが0.01~2重量%含有されている。

10

上記常温で固体のパラフィンのみを可塑剤として使用すると，比較的高温となる発泡時および成形時には，パラフィンが可塑剤として働き発泡性・成形性の改善に寄与する。しかし，発泡成形体となったときは，樹脂内で上記パラフィンが凝集するため，成形品強度や耐熱性の低下は常温で液体の脂肪酸エステルと比べ小さく，成形品は収縮し難いが，得られた発泡成形体の柔軟性が劣るおそれがある。

【0019】

上記常温で固体のパラフィンの含有量が0.01重量%未満では可塑効果が少なく，発泡成形体作製の際に目標の発泡倍率まで発泡させることが困難になる。一方，2重量%を超えると，得られる発泡成形体の強度や耐熱性が低下し，製造コストも高くなるおそれがある。なお，より好ましくは，上記常温で固体のパラフィンの含有量は0.1~1.5重量%である。また，上記常温とは10~30をいう。

20

【0020】

上記常温で固体のパラフィンは，主としてnパラフィンからなっており，平均炭素数が20~48であり，融点が47~68の常温で固体のパラフィンである。常温とは10~30を言う。

【0021】

本発明は，上記スチレン系樹脂100重量%に対して，可塑剤として常温で液体の脂肪酸エステルを0.01~2重量%含有し，かつ常温で固体のパラフィンを0.01~2重量%

30

含有している。これにより，それぞれの可塑剤を単独で用いた時の欠点を補い合い，優れた発泡性を有し，得られる発泡成形体が高い強度を有すると共に，外観が良く収縮しにくく，かつ柔軟性を有する発泡性スチレン系樹脂粒子を得ることができる。

【0022】

上記発泡性ポリスチレン系樹脂粒子を製造する方法としては，例えば，攪拌装置の付いた密閉容器内に，スチレンを，可塑剤及び重合開始剤と共に適当な懸濁剤の存在下で水性溶媒中に分散させて重合反応を開始してスチレン系樹脂とするとともに，重合途中あるいは重合完了後に発泡剤を添加して，発泡性ポリスチレン系樹脂粒子を得る方法が挙げられる。

40

【0023】

上記発泡性ポリスチレン系樹脂粒子は，スチレン，またはスチレンを主成分とするビニルモノマ-の混合物から製造することができる。スチレンと共重合可能なビニルモノマ-として，例えば，-メチルスチレン，o-メチルスチレン，m-メチルスチレン，p-メチルスチレン，ビニルトルエン，p-エチルスチレン，2，4-ジメチルスチレン，p-メトキシスチレン，p-フェニルスチレン，o-クロロスチレン，m-クロロスチレン，p-クロロスチレン，2，4-ジクロロスチレン，p-n-ブチルスチレン，p-t-ブチルスチレン，p-n-ヘキシルスチレン，p-オクチルスチレン，スチレンスルホン酸，スチレンスルホン酸ナトリウム等が挙げられ，これらのビニルモノマ-を2種類以上混合して用いてもよい。

50

## 【0024】

上記重合開始剤としては、例えばアゾビスイソブチロニトリル等のアゾ系化合物、クメンヒドロパ - オキサイド、ジクミルパ - オキサイド、t - ブチルパ - オキシ - 2 - エチルヘキサノエ - ト、t - ブチルパ - オキシベンゾエ - ト、ベンゾイルパ - オキサイド、t - ブチルパ - オキシイソプロピルカ - ボネ - ト、t - ブチルパ - オキシ2 - エチルヘキシルモノカ - ボネ - ト、1, 1 - ジメチルプロピルパ - オキシ - 2 - エチルヘキシルモノカ - ボネ - ト、1, 1 - ジメチルブチルパ - オキシ - 2 - エチルヘキシルモノカ - ボネ - ト、ペンチルパ - オキシ2 - エチルヘキシルモノカ - ボネ - ト、ヘキシルパ - オキシ2 - エチルヘキシルモノカ - ボネ - ト、ラウロイルパ - オキサイド、1, 1 - ビス(t - ブチルパ - オキシ) - 3, 3, 5 - トリメチルシクロヘキサン、1, 1 - ジ - t - ブチルパ - オキシ

10

- 2 - メチルシクロヘキサン等のスチレン系単量体に可溶な開始剤が挙げられる。これらの重合開始剤は、1種類または2種類以上組み合わせ用いることができる。重合開始剤の使用量は、ビニルモノマ - 100重量部に対して、0.01 ~ 3重量部が好ましい。

## 【0025】

上記懸濁剤としては、例えば、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ポリビニルピロリドン等の親水性高分子や、第3リン酸カルシウム、ピロリン酸マグネシウム等の難水溶性無機塩等を用いることができ、必要に応じて界面活性剤を併用しても良い。

難水溶性無機塩を使用する場合は、例えばアルキルスルホン酸ナトリウムやドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等のアニオン系界面活性剤を併用することが好ましい。

20

## 【0026】

懸濁剤の使用量はビニルモノマ - 100重量部に対して0.01 ~ 5重量部が好ましい。前記の難水溶性無機塩とアニオン性界面活性剤を併用する場合は、ビニルモノマ - 100重量部に対して、難水溶性無機塩を0.05 ~ 3重量部、アニオン性界面活性剤を0.0001 ~ 0.5重量部用いることが好ましい。

## 【0027】

上記ビニルモノマ - の重合反応の際には、有機臭素化合物の難燃剤、ジクミルパ - オキサイド、ビスクミル、クメンヒドロパ - オキサイド、三酸化アンチモン等の難燃助剤、メタクリル酸メチル系共重合体、ポリエチレンワックス、タルク、シリカ、エチレンビスステアリルアミド、シリコン等のセル調整剤、帯電防止剤、導電化剤、粒度分布調整剤、連鎖移動剤、重合禁止剤等の、一般的に発泡性ポリスチレン系樹脂粒子の製造に使用されている添加剤を添加したり、ブタジエンゴム、スチレン - ブタジエンゴム等のゴム成分を添加することができる。

30

## 【0028】

上記難燃剤としては、例えば1, 2, 3, 4 - テトラプロモブタン、1, 2, 4 - トリプロモブタン、テトラプロモペンタン、テトラプロモビスフェノ - ルA、2, 2 - ビス(4 - アリルオキシ - 3, 5 - ジプロモフェニル)プロパン、2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシエトキシ - 3, 5 - ジプロモフェニル)プロパン、2, 2 - ビス(4 - (2, 3 - ジプロモ)プロピルオキシ - 3, 5 - ジプロモフェニル)プロパン、ペンタプロモジフェニルエ - テル、ヘキサプロモジフェニルエ - テル、オクタプロモジフェニルエ - テル、デカプロモジフェニルエ - テル、トリプロモフェノ - ル、ジブロムエチルベンゼンや、1, 2, 3, 4, 5, 6 - ヘキサプロモシクロヘキサン、1, 2, 5, 6, 9, 10 - ヘキサプロモシクロドデカン、オクタプロモシクロヘキサデカン、1 - クロロ - 2, 3, 4, 5, 6 - ペンタプロモシクロヘキサンの様な臭素置換シクロアルカン等が挙げられる。また、トリス - (2, 3 - ジプロモプロピル) - ホスフェ - トのようなジブロムプロパノ - ルのエステルもしくはアセタ - ル、トリプロモフェノ - ルアリルエ - テル、トリプロモスチレン等があげられる。

40

この中でもヘキサプロモシクロドデカン、2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシエトキシ - 3, 5 - ジプロモフェニル)プロパン、2, 2 - ビス(4 - (2, 3 - ジプロモ)プロピルオキシ - 3, 5 - ジプロモフェニル)プロパン、トリプロモフェノ - ルアリルエ - テルは少

50

量の添加でも自己消火性を発現できることから好ましい。

【0029】

本発明にかかる発泡性スチレン系樹脂より得られた発泡成形体は、上記した様なスチレン、トルエン等の芳香族炭化水素類の含有量が少なく、成形品から放出されるこれら物質の放散量も少ないため衛生性、安全性が高く、たとえば、各種の食品容器や医療用の容器、建材、物品等に広く用いることができる。

【0030】

本発明の発泡性ポリスチレン系樹脂粒子は、これを予備発泡させて予備発泡粒子とし、その後予備発泡粒子を加熱発泡させて予備発泡粒子同士を融着させて、発泡成形体とする。予備発泡の方法としては、例えば、攪拌装置の付いた円筒形の予備発泡機を用いて、スチ

10

ムなどで加熱し発泡させる方法がある。予備発泡粒子を発泡成形体とする方法として、例えば、金型内に予備発泡粒子を充填し、スチムなどで加熱する、型内成形法で発泡成形体を得る方法が挙げられる。

このようにして、得られた発泡成形体の密度は、密度が低いと強度が不足し、逆に密度が高いと不経済であるため、一般的には $10 \sim 50 \text{ kg/m}^3$ であるのが好ましい。

【0031】

次に、上記脂肪酸エステルは脂肪酸グリセリドであることが好ましい（請求項2）。

この場合、脂肪酸グリセリドは常温で液体であるために可塑剤として優れた働きを示し、発泡性、成形性の改善に大きく寄与する。また、発泡成形体としたとき、やや収縮し易い傾向があるものの柔軟性に優れるという効果が得られる。

20

【0032】

次に、上記脂肪酸エステルは脂肪酸トリグリセリドであることが好ましい（請求項3）。

脂肪酸トリグリセリドは、脂肪酸モノグリセリド、ジグリセリドのように親水基を有していないため、ポリスチレンに対して可塑効果が強いという効果が得られる。

【0033】

次に、上記脂肪酸エステルは、高級脂肪酸と高級脂肪族1価アルコールとのエステルであることが好ましい（請求項4）。

この場合には、エステルが親水基を有していないため、ポリスチレンに対して可塑効果が強いという効果が得られる。

【0034】

次に、上記脂肪酸エステルは飽和脂肪酸エステルであることが好ましい（請求項5）。

この場合には、重合時の安定性を図ることができる。なお、不飽和脂肪酸エステルの場合、発泡粒子の発泡性、成型性という面では効果の差は小さいものの製造時に添加された際、重合の条件によっては重合を不安定化させる場合がある。

30

【0035】

次に、上記発泡剤は、炭素数3～6個の炭化水素化合物であることが好ましい（請求項6）。

この場合には、製品ライフが長く、発泡倍率も高い。

炭素数が2個以下の炭化水素化合物は、発泡性スチレン系樹脂粒子からの逸散が早いため、製品ライフが非常に短くなるおそれがある。炭素数が7個以上では発泡力が低下し、目

40

【0036】

上記炭素数3～6個の炭化水素化合物としては、例えばプロパン、ノルマルブタン、イソブタン、ノルマルペンタン、イソペンタン、ネオペンタン、ヘキサン等の脂肪族炭化水素、シクロブタン、シクロペンタン等の脂環族炭化水素等が挙げられる。

なお、より好ましくは、発泡剤は炭素数4個あるいは5個の炭化水素化合物である。

これらの発泡剤は1種類を単独で、又は2種以上を併用して使用できる。

【0037】

次に、発泡性ポリスチレン系樹脂粒子中における、スチレン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、プロピルベンゼン、フタル酸エステル類の1種以上からなる芳香族炭化水素

50

類の含有量は、0.2重量%以下であることが好ましい(請求項7)。

【0038】

この場合には、上記芳香族炭化水素類の環境中への逸散量が少ない発泡成形体を得ることができ、また得られる発泡成形体からの上記芳香族炭化水素類の放散速度が、ADPACで測定したときに $100 \mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{hr}$ 以下とすることができる。

なお、樹脂粒子中のこれら芳香族炭化水素類の含有量を少なくする方法は任意であるが、例えばスチレンは重合後残存する量が少なくなる重合方法を用いる。トルエン、キシレン、フタル酸エステル類といった物質は、重合時に添加しなければ含有量を微量にすることができる。

上記芳香族炭化水素類の含有量が0.2重量%を超える場合には、上記のごとく大気への放出量が多くなるおそれがある。 10

【0039】

上記フタル酸エステル類としては、フタル酸ブチルベンジル、フタル酸-n-ジブチル、フタル酸ジシクロヘキシル、フタル酸ジエチルヘキシル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジヘキシル、フタル酸ジペンチル、フタル酸ジプロピルが挙げられる。

【0040】

次に、上記発泡性ポリスチレン系樹脂粒子は、これを用いて成形した成形品から放出されるスチレン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、プロピルベンゼン、フタル酸エステル類の1種以上からなる芳香族炭化水素類の放散速度が、ADPACで測定した場合に $100 \mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{hr}$ 以下であることが好ましい(請求項8)。

この場合には、大気環境中に放散される上記芳香族炭化水素類が少ないため、大気環境汚染を防止するという効果が得られる。 20

【0041】

発泡成形体から放出されるスチレン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、プロピルベンゼン、フタル酸エステル類の1種以上からなる芳香族炭化水素類の放散速度を測定する方法としては、チャンバ-法を用いる。

チャンバ-法には、例えばFLEC, ADPAC, Small Test Chamber, 大型チャンバ-法などがあるが、本発明での測定にはADPACを用いる。

【0042】

ADPACとは、小型チャンバ-内に材料を設置して測定する方法で、内部拡散支配型放散のサンプルからの化学物質放散速度は、建材内部での化学物質拡散性状に支配され、建材表面での流れ場は化学物質の放散性状に大きく影響を与えないため、チャンバ-内での流れ性状を無視し、完全混合を仮定している方法であり、ASTM及びECAの規格に準じている。 30

【0043】

また、例えば、上記樹脂粒子より作られた成形体を建材として用いた場合には、上記芳香族化合物のようなシックハウス症候群の原因となり得る物質の室内環境への放出量を抑えることができる。また、魚箱等の食品容器に用いた場合は、これらの物質の食品への移行を著しく低減できる等の効果が得られる。

【0044】

【実施例】

本発明の実施例及び比較例について説明する。

【0045】

実施例1

攪拌装置のついた内容積が50Lのオ-トクレ-ブに、脱イオン水15.5kg, 懸濁剤として第3リン酸カルシウム87g, 界面活性剤としてドデシルジフェニルエーテルスルホン酸ジナトリウム20g, 及び、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム60gを投入した。

【0046】

次いで、重合開始剤としてベンゾイルパーオキシド39g, 及び、t-ブチルパーオキ 50

シ 2 エチルヘキシルカーボネート 22 g, 可塑剤として 2 - エチルヘキサン酸トリグリセリド (花王株式会社製 エキセパール TGO) 17.0 g とパラフィンワックス (日本精蝋株式会社製 パラフィンワックス 135) 255 g をスチレン 16.5 kg に溶解させ, 190 rpm で攪拌しながらオートクレーブに投入した。オートクレーブ内を窒素置換した後, 昇温を開始し, 1 時間 15 分かけて 90 まで昇温した。

【0047】

90 到達後, さらに 100 まで 5 時間かけて昇温し, さらに最終重合温度として 120 まで 1 時間 30 分で昇温し, そのまま 120 で 3 時間保持 (最終重合温度) した。昇温途中, 60 到達時に懸濁助剤として過硫酸カリウムの 0.1% 水溶液を 85 g 添加し, 90 到達 4 時間 30 分目に発泡剤としてブタン (n - ブタン 70% とイソブタン 30% の混合物) 1275 g をオ - トクレ - ブ内に圧入した。その後, 30 まで約 8 時間かけて冷却した。

10

【0048】

内容物を取り出し, 発泡性ポリスチレン系樹脂粒子の表面に付着した第 3 リン酸カルシウムを除去するため, 硝酸を添加して第 3 リン酸カルシウムを溶解させた後, 遠心分離で脱水した。次に, 発泡性ポリスチレン系樹脂粒子 100 重量% に対して, 帯電防止剤である N, N - ビス (2 - ヒドロキシエチル) アルキルアミン 0.008 重量% を添加した後, 気流乾燥機により乾燥させた。

【0049】

得られた発泡性スチレン系樹脂を篩いにかけて, 0.7 ~ 1.4 mm の粒子を取り出した。0.7 ~ 1.4 mm の粒子に, さらにグリセリンモノステアレート 0.05 重量%, グリセリントリステアレート 0.05 重量%, ステアリン酸亜鉛 0.15 重量% 及びグリセリン 0.025 重量% により被覆した。

20

【0050】

次いで, 発泡性ポリスチレン系樹脂粒子 10 kg を, 上下に 100 メッシュの金網の付いた直径 35 cm の筒型金網容器に入れ, 流量 55 m<sup>3</sup> / hr で, 40 の温風空気を筒型金属容器下部より導入し, そのまま 90 分処理して発泡性ポリスチレン系樹脂粒子を得た。

【0051】

得られた発泡性ポリスチレン系樹脂粒子 3.3 kg を, 加圧バッチ予備発泡機 (ダイセン工業社製 DYHL500U) 内で, 缶内圧力が 0.04 MPa になるようにスチ - ムを供給し, 約 90 秒間加熱した後, 60 秒間乾燥させて, 嵩密度が約 17 kg / m<sup>3</sup> (発泡倍率 約 60 倍) の予備発泡粒子を得た。

30

得られた予備発泡粒子を室温で 1 日熟成後, 型物成形機 (ダイセン工業社製, VS500) の金型に充填し, 0.07 MPa のスチ - ム圧力で 20 秒間加熱し, 所定時間冷却後, 金型から取り出し, 発泡成形体を得た。

【0052】

上記のようにして得られた発泡性ポリスチレン系樹脂粒子における, 発泡剤の含有量, 残存スチレン量, 重量平均分子量, 芳香族炭化水素類の含有量, 発泡性, また得られた発泡成形体の芳香族炭化水素類放散速度, 柔軟性, 収縮性, 表面外観, 曲げ強度について, 以下の方法で評価した。

40

【0053】

< 発泡剤の含有量 >

発泡性ポリスチレン系樹脂粒子をジメチルホルムアミドに溶解させ, ガスクロマトグラフィ - にて発泡剤の含有量を測定した。

【0054】

< 残存スチレン量 > < 芳香族炭化水素類の含有量 >

発泡性ポリスチレン系樹脂粒子をジメチルホルムアミドに溶解させ, ガスクロマトグラフィ - にて, 残存スチレン量, ならびにトルエン, キシレン, ベンゼン, エチルベンゼン, フタル酸エステル類及びプロピルベンゼンそれぞれの含有量を測定した。各成分の含有量

50

を合計して芳香族炭化水素類の含有量とした。

【0055】

<重量平均分子量>

発泡性ポリスチレン系樹脂粒子をテトラヒドロフランに溶解させ、ゲルパ - ミエ - ションクロマトグラフィ - で測定し、標準ポリスチレンで校正して求めた。

【0056】

<発泡性>

得られた発泡性ポリスチレン系樹脂粒子を箱形バッチ予備発泡機（昭和57年8月3日特許庁発行の周知慣用技術集（発泡成形）第38項参照）に入れ、圧力が0.03MPaのスチ - ムを導入し、270秒間加熱して発泡させた。得られた発泡粒子を室温にて8時間以上自然乾燥させてから嵩密度を測定し、発泡性を評価した。嵩密度が小さいほど、発泡性が良い。

【0057】

<芳香族炭化水素類の放散速度>

60倍の発泡成形体を、容積20Lのスモ - ルチャンバ - に入れ、換気回数を0.5回/hr、相対湿度を50%（25）に設定し、14日目までの残存スチレン量ならびにトルエン、キシレン、エチルベンゼン、フタル酸エステル類及びプロピルベンゼンの放散速度を測定した。

チャンバ - 内空気をTenax管で採取し、加熱脱着後、ガスクロマトグラフィ - /質量分析器にて、残存スチレン量、ならびにトルエン、キシレン、エチルベンゼン、フタル酸エステル類及びプロピルベンゼンそれぞれの含有量を測定した。

【0058】

<柔軟性>

得られた発泡成形体を60の乾燥室で半日乾燥させた後、室温で1日養生後その成形体をニクロム切断機を用いて、大きさ200mm×30mm×20mmに、ニクロム線の温度を約200にして切断し、JIS K6767に準拠した柔軟性試験を10個の試料について実施した。試験片が破断したり、ひびが発生しなかったものを合格として判定し、合格した割合（合格率、%）で柔軟性を評価した。

【0059】

<収縮性>

得られた発泡成形体を常温（23）にて1日放置した後、次に述べる方法で成形体の収縮を測定した。

即ち、発泡成形体として、外側の幅280mm、外側の長さ330mm、高さ150mmで、内側の幅230mm（肉厚25mm）、内側の長さ300mm（肉厚15mm）の角筒状成形体を成形した。成形体を金型から取り出して上記のように放置し、上記幅方向（つまり280mm方向）の寸法収縮度合いを測定した。寸法収縮率が1%以下を、1~2%を、2%以上をxとした。

【0060】

<表面外観>

発泡成形体の表面外観を目視により、下記基準にて評価した。

：発泡粒子間の間隙がなく、表面が溶融した発泡粒子もなく、表面が平滑で見栄えが良い。

：発泡粒子間の間隙が少なく、表面が溶融した発泡粒子が僅かに存在し、比較的表面は平滑であるが、見栄えが劣る。

x：発泡粒子間の間隙が多く、あるいは表面に溶融した発泡粒子が多数存在し、表面が凸凹し見栄えが非常に悪い。あるいは発泡成形体を得られない。

【0061】

<曲げ強度>

発泡成形体を切断して、縦300mm×横75mm×厚さ25mmの試験片を作成し、JIS A 9511に準拠して3点曲げ試験を行い、曲げ強度（KPa）を測定した。

## 【0062】

## 実施例 2

可塑剤として、2 - エチルヘキサン酸トリグリセリド（花王株式会社製 エキセパール TGO）255 g とパラフィンワックス（日本精蠟株式会社製 パラフィンワックス 135）17.0 g を添加した以外は、実施例 1 と同様に行った。

## 【0063】

## 実施例 3

可塑剤として 2 - エチルヘキサン酸トリグリセリド（花王株式会社製 エキセパール TGO）255 g とパラフィンワックス（日本精蠟株式会社製 パラフィンワックス 135）255 g を添加した以外は、実施例 1 と同様に行った。

10

## 【0064】

## 実施例 4

可塑剤として 2 - エチルヘキサン酸トリグリセリド（花王株式会社製 エキセパール TGO）170 g とパラフィンワックス（日本精蠟株式会社製 パラフィンワックス 135）170 g を添加した以外は、実施例 1 と同様に行った。

## 【0065】

## 実施例 5

可塑剤として 2 - エチルヘキサン酸トリグリセリド（花王株式会社製 エキセパール TGO）85 g とパラフィンワックス（日本精蠟株式会社製 パラフィンワックス 135）85 g を添加した以外は、実施例 1 と同様に行った。

20

## 【0066】

## 実施例 6

可塑剤としてパラフィンワックス（日本精蠟株式会社製 パラフィンワックス 135）の代わりに、パラフィンワックス（日本精蠟株式会社製 パラフィンワックス 150）を 170 g と 2 - エチルヘキサン酸トリグリセリド（花王株式会社製 エキセパール TGO）170 g 添加した以外は、実施例 1 と同様に行った。

## 【0067】

## 実施例 7

可塑剤として、パラフィンワックス（日本精蠟株式会社製 パラフィンワックス 135）の代わりに、パラフィンワックス（日本精蠟株式会社製 パラフィンワックス 120）を 170 g と、2 - エチルヘキサン酸トリグリセリド（花王株式会社製 エキセパール TGO）を 170 g 添加した以外は、実施例 1 と同様に行った。

30

## 【0068】

## 実施例 8

開始剤としての t - ブチルパーオキシ 2 - エチルヘキシルカーボネートを 17 g 添加し、最終重合温度及び時間を 112 で 1 時間 30 分とし、可塑剤として、2 - エチルヘキサン酸トリグリセリド（花王株式会社製 エキセパール TGO）170 g とパラフィンワックス（日本精蠟株式会社製 パラフィンワックス 135）170 g を添加した以外は、実施例 1 と同様に行った。

## 【0069】

## 実施例 9

可塑剤として、2 - エチルヘキサン酸トリグリセリド（花王株式会社製 エキセパール TGO）の代わりに、ステアリン酸ブチル（花王株式会社製 エキセパール BS）を 170 g と、パラフィンワックス（日本精蠟株式会社製 パラフィンワックス 135）170 g を添加した以外は、実施例 1 と同様に行った。

40

## 【0070】

## 実施例 10

可塑剤として、2 - エチルヘキサン酸トリグリセリド（花王株式会社製 エキセパール TGO）の代わりに、ステアリン酸ブチル（花王株式会社製 エキセパール BS）を 255 g と、パラフィンワックス（日本精蠟株式会社製 パラフィンワックス 135）17.0

50

g を添加した以外は，実施例 1 と同様に行った。

【0071】

実施例 1 1

可塑剤として，2 - エチルヘキサン酸トリグリセリド（花王株式会社製 エキセパール TGO）の代わりに，ミリスチル酸オクチルドデシル（花王株式会社製エキセパール ODM）を 170 g と，パラフィンワックス（日本精蠟株式会社製 パラフィンワックス 135）170 g を添加した以外は，実施例 1 と同様に行った。

【0072】

実施例 1 2

可塑剤として，2 - エチルヘキサン酸トリグリセリド（花王株式会社製 エキセパール TGO）の代わりに，ミリスチル酸オクチルドデシル（花王株式会社製エキセパール ODM）を 255 g と，パラフィンワックス（日本精蠟株式会社製 パラフィンワックス 135）17.0 g を添加した以外は，実施例 1 と同様に行った。

【0073】

比較例 1

可塑剤として 2 - エチルヘキサン酸トリグリセリド（花王株式会社製 エキセパール TGO）340 g のみを添加した以外は，実施例 1 と同様に行った。

【0074】

比較例 2

可塑剤として，パラフィンワックス（日本精蠟株式会社製 パラフィンワックス 135）340 g のみを添加した以外は，実施例 1 と同様に行った。

【0075】

比較例 3

可塑剤として 2 - エチルヘキサン酸トリグリセリド（花王株式会社製 エキセパール TGO）510 g のみを添加した以外は，実施例 1 と同様に行った。

【0076】

比較例 4

可塑剤としてパラフィンワックス（日本精蠟株式会社製 パラフィンワックス 135）510 g のみを添加した以外は，実施例 1 と同様に行った。

【0077】

比較例 5

可塑剤としてパラフィンワックス（日本精蠟株式会社製 パラフィンワックス 135）340 g のみを添加し，重合開始剤としての t - ブチルパーオキシ - 2 - エチルヘキシルカーボネートを 17 g 添加し，最終重合温度及び時間を 112 ， 1 時間 30 分とした以外は実施例 1 と同様に行なった。

【0078】

以上の各実施例及び各比較例における，上記の各測定結果を表 1 ~ 表 3 に示した。

表 1 ~ 表 3 において，可塑剤（脂肪酸エステル，パラフィン）等の量（重量%）はスチレン系樹脂 100 重量%に対する割合である。

表 1 ~ 表 3 より明らかのように，本発明の実施例 1 ~ 7 ， 9 ~ 12 に係る発泡性ポリスチレン系樹脂粒子は，芳香族炭化水素類の含有量が 0.2 重量% 以下で，発泡性にも優れている。

また，この発泡性ポリスチレン系樹脂粒子を用いて成形した発泡成形体は，上記の放散速度が小さく，収縮しにくく，柔軟性，収縮性，表面外観，曲げ強度がいずれも優れていた。

【0079】

また，実施例 8 ， 比較例 5 は，重合開始剤量，最終重合温度及び時間（112 ， 1.5 時間）を変更したため，残存スチレン量，芳香族炭化水素類の含有量及び放散量が多くなっている。

一方，比較例 1 及び 3 は，可塑剤として 2 - エチルヘキサン酸トリグリセリド（常温で液

体の脂肪酸エステル)のみを使用したため、収縮しやすく、表面外観が劣っていた。比較例2及び4は、可塑剤としてパラフィンワックス(常温で固体のパラフィン)のみを使用したため、柔軟性、表面外観が劣っていた。

【0080】

【表1】

(表1)

|                                                        | 実施例1 | 実施例2 | 実施例3 | 実施例4 | 実施例5 | 実施例6 |
|--------------------------------------------------------|------|------|------|------|------|------|
| 可塑剤                                                    | 0.1  | 1.5  | 1.5  | 1    | 0.5  | 1    |
| 脂肪酸エステル(液体)の含有量(重量%)                                   | 1.5  | 0.1  | 1.5  | 1    | 0.5  | 1    |
| パラフィン(固体)の含有量(重量%)                                     | 4.5  | 4.7  | 4.7  | 4.5  | 4.5  | 4.5  |
| 発泡剤の含有量(重量%)                                           | 0.08 | 0.08 | 0.08 | 0.07 | 0.06 | 0.06 |
| 残存スチレン量(重量%)                                           | 27   | 26   | 26   | 24   | 26   | 28   |
| 重量平均分子量(g/mol, $\times 10^4$ )                         | 0.18 | 0.18 | 0.18 | 0.15 | 0.14 | 0.13 |
| 芳香族炭化水素類の含有量(重量%)                                      | 14.1 | 13.9 | 12.9 | 13.1 | 14.6 | 13.6 |
| 発泡性(kg/m <sup>3</sup> )                                | 82   | 86   | 90   | 76   | 68   | 65   |
| 芳香族炭化水素類放散速度( $\mu\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{hr}$ ) | 70   | 80   | 90   | 90   | 70   | 80   |
| 柔軟性(合格率:%)                                             | ○    | ○    | ○    | ○    | ○    | ○    |
| 収縮性(○△×)                                               | ○    | ○    | ○    | ○    | ○    | ○    |
| 表面外観(○△×)                                              | ○    | ○    | ○    | ○    | ○    | ○    |
| 曲げ強度(kPa)                                              | 263  | 260  | 274  | 270  | 259  | 275  |

(最終重合温度・時間; 120°C・3時間。但し実施例8と比較例5は112°C・1.5時間)

10

20

30

40

50

【0081】

【表 2】

|                       |                                                            | 実施例7 | 実施例8 | 実施例9 | 実施例10 | 実施例11 |
|-----------------------|------------------------------------------------------------|------|------|------|-------|-------|
| 可<br>塑<br>剤           | 脂肪酸エステル(液体)の含有量<br>(重量%)                                   | 1    | 1    | 1    | 1.5   | 1     |
|                       | パラフィン(固体)の<br>含有量(重量%)                                     | 1    | 1    | 1    | 0.1   | 1     |
| 発<br>泡<br>性<br>粒<br>子 | 発泡剤の含有量(重量%)                                               | 4.6  | 4.6  | 4.6  | 4.4   | 4.6   |
|                       | 残存スチレン量(重量%)                                               | 0.07 | 0.41 | 0.08 | 0.06  | 0.08  |
|                       | 重量平均分子量<br>(g/mol, $\times 10^4$ )                         | 27   | 29   | 28   | 27    | 25    |
|                       | 芳香族炭化水素類の含有量<br>(重量%)                                      | 0.15 | 0.51 | 0.17 | 0.14  | 0.18  |
|                       | 発泡性(kg/m <sup>3</sup> )                                    | 13.5 | 13.0 | 13.5 | 14.2  | 13.6  |
| 発<br>泡<br>成<br>形<br>体 | 芳香族炭化水素類放散速度<br>( $\mu\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{hr}$ ) | 78   | 185  | 80   | 67    | 78    |
|                       | 柔軟性(合格率:%)                                                 | 90   | 80   | 90   | 80    | 90    |
|                       | 収縮性(○△×)                                                   | ○    | ○    | ○    | ○     | ○     |
|                       | 表面外観(○△×)                                                  | ○    | ○    | ○    | ○     | ○     |
|                       | 曲げ強度(kPa)                                                  | 274  | 269  | 271  | 262   | 272   |

(最終重合温度・時間; 120°C・3時間。但し実施例8と比較例5は112°C・1.5時間)

【 0 0 8 2 】

【表 3】

(表3)

|                                                     | 実施例12 | 比較例1 | 比較例2 | 比較例3 | 比較例4 | 比較例5 |
|-----------------------------------------------------|-------|------|------|------|------|------|
| 可塑剤                                                 |       |      |      |      |      |      |
| 脂肪酸エステル(液体)の含有量<br>(重量%)                            | 1.5   | 2    | 0    | 3    | 0    | 0    |
| パラフィン(固体)の<br>含有量(重量%)                              | 0.1   | 0    | 2    | 0    | 3    | 2    |
| 発泡剤の含有量(重量%)                                        | 4.4   | 4.5  | 4.5  | 4.4  | 4.5  | 4.6  |
| 残存スチレン量(重量%)                                        | 0.07  | 0.06 | 0.08 | 0.07 | 0.07 | 0.43 |
| 重量平均分子量<br>( $\text{g/mol}$ , $\times 10^4$ )       | 24    | 29   | 26   | 27   | 26   | 28   |
| 芳香族炭化水素類の含有量<br>(重量%)                               | 0.17  | 0.18 | 0.15 | 0.16 | 0.16 | 0.53 |
| 発泡性( $\text{kg/m}^3$ )                              | 14.0  | 13.7 | 13.8 | 13.0 | 13.1 | 13.2 |
| 芳香族炭化水素類放散速度<br>( $\mu\text{g/m}^2\cdot\text{hr}$ ) | 70    | 74   | 84   | 67   | 82   | 198  |
| 柔軟性(合格率:%)                                          | 90    | 90   | 30   | 80   | 30   | 30   |
| 収縮性(○△×)                                            | ○     | ×    | ○    | ×    | ○    | ○    |
| 表面外観(○△×)                                           | ○     | △    | △    | △    | ×    | △    |
| 曲げ強度(kPa)                                           | 263   | 246  | 259  | 240  | 254  | 259  |

(最終重合温度・時間; 120°C・3時間。但し実施例8と比較例5は112°C・1.5時間)

---

フロントページの続き

Fターム(参考) 4F074 AA32 AD01 AD11 BA35 BA36 BA37 BA38 BA39 BA40 BA72  
BA73 BA74 BC01 CA21 CA23 CA31 CA32 CA33 CA34 CA38  
CA48 CA49 DA08 DA33 DA34  
4J002 AE002 BC021 BC031 BC041 BC081 BC091 BC111 EH006 EH026 EH036  
EH046 FD32 GG01 GL00