

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6220663号
(P6220663)

(45) 発行日 平成29年10月25日(2017.10.25)

(24) 登録日 平成29年10月6日(2017.10.6)

(51) Int. Cl. F I
 CO8J 9/14 (2006.01) CO8J 9/14 CET
 CO8J 9/16 (2006.01) CO8J 9/16

請求項の数 7 (全 13 頁)

| | | | |
|-----------|-------------------------------|-----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願2013-260588 (P2013-260588) | (73) 特許権者 | 000000941 |
| (22) 出願日 | 平成25年12月17日(2013.12.17) | | 株式会社カネカ |
| (65) 公開番号 | 特開2015-117282 (P2015-117282A) | | 大阪府大阪市北区中之島二丁目3番18号 |
| (43) 公開日 | 平成27年6月25日(2015.6.25) | (74) 代理人 | 110000338 |
| 審査請求日 | 平成28年10月21日(2016.10.21) | | 特許業務法人HARAKENZO WORLD PATENT & TRADEMARK |
| | | (72) 発明者 | 落越 忍 |
| | | | 兵庫県高砂市高砂町宮前町1-8 株式会社カネカ 高砂工業所内 |
| | | (72) 発明者 | 杉田 利明 |
| | | | 兵庫県高砂市高砂町宮前町1-8 株式会社カネカ 高砂工業所内 |

最終頁に続く

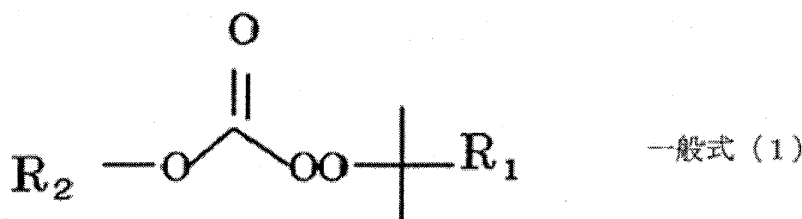
(54) 【発明の名称】 難燃性を付与した発泡性スチレン系樹脂粒子とその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

フェニルアセチレン量が80ppm以上含有しているスチレン系単量体100重量部に対して、臭素化ポリマーを0.5重量部以上5.0重量部以下含み、一般式(1)に示される化合物0.2重量部以上0.6重量部以下を重合開始剤として、スチレン系単量体を重合させてなり、該重合の途中あるいは重合後に、発泡剤としてプロパン、イソブタン、ノルマルブタン、イソペンタン、ノルマルペンタンおよびネオペンタンよりなる群から選ばれる少なくとも1種を含浸させることにより得られる発泡性ポリスチレン系樹脂粒子であって、残存スチレン系単量体量が300ppm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。

【化1】



(式中のR₁は、アルキル基、R₂は分岐鎖又は直鎖のアルキル基を表す。)

【請求項2】

臭素化ポリマーが、臭素化ブタジエン・ビニル芳香族共重合体であることを特徴とする

請求項 1 に記載の発泡性ポリスチレン系樹脂粒子。

【請求項 3】

一般式 (1) の R_1 構造がメチル基あるいはエチル基であり、 R_2 構造が 2 - エチルヘキシル基、イソプロピル基であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の発泡性ポリスチレン系樹脂粒子。

【請求項 4】

一般式 (1) に示される化合物の 10 時間半減期温度が 96 以上 110 以下であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の発泡性ポリスチレン系樹脂粒子。

【請求項 5】

発泡剤を 110 以上 120 以下の温度で含浸させることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の発泡性ポリスチレン系樹脂粒子。 10

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の発泡性ポリスチレン系樹脂粒子を発泡させて得られるポリスチレン系樹脂発泡成形体。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の発泡性ポリスチレン系樹脂粒子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、難燃性能を有し、かつ、残存スチレン量のすくない発泡性ポリスチレン系樹脂粒子およびポリスチレン系樹脂発泡成形体に関するものである。 20

【背景技術】

【0002】

建築や土木用途にポリスチレン系樹脂発泡体が多用されているが、住宅関連資材等に使用する場合に難燃性能を要求される場合が多く、難燃剤等を含有した発泡性ポリスチレン系樹脂発泡体が多く使用されることが多い。

【0003】

また、近年、環境問題が重要視され、プラスチック製品中に含まれる揮発性有機物を低減させる検討が数多く見受けられる。特に、シックハウス問題等から住宅関連資材等に使用される樹脂成形品に対しては種々の規制も設けられはじめており、部材を構成する原料樹脂中に存在する揮発性有機物を低減させることは非常に重要になって来ている。 30

【0004】

また、スチレン単量体の製造過程で副産物として生成するフェニルアセチレンは、スチレンの重合において、重合阻害物質として働き、フェニルアセチレンが多いと、最終製品中の残存スチレン量が多くなる。すくない揮発性有機物が要求される部材には、残存スチレン量を低減させるために、低濃度のフェニルアセチレンであるスチレン単量体が原料として使用されている。

【0005】

発泡性スチレン系樹脂粒子についても、建材、食品トレー、容器等々を中心に、樹脂粒子中の残存スチレン量を下げる検討が進められている。例えば特許文献 1、特許文献 2 においては、可塑剤を不揮発性のものに代えると共に発泡性スチレン系樹脂粒子中に含まれる残存スチレン量を減少させるような発泡性スチレン系樹脂粒子について記され、重合温度を高くする、あるいは重合時間を長くすることにより、その目的が達成される。しかし、炭化水素系発泡剤を用いる重合系、あるいは、難燃性付与のため、例えばハロゲン系難燃剤を用いる重合系においては、開始剤の一次ラジカルが炭化水素系発泡剤、もしくはハロゲン系難燃剤に対して水素引き抜き反応を行うので、一般的な方法である高温、長時間重合を実施した場合においても残存スチレン量は減少しにくい。 40

【0006】

また、特許文献 3 においては残存スチレン量を 300 ppm 以下にする方法が記されているが、発泡剤であるブタン添加後、120 で 6 時間反応させるなど、極めて生産効率 50

の悪い手段を用いて解決している。

【0007】

特許文献4では10時間半減期温度が50 から80 の低温型重合開始剤とn-ブチル-4,4-ビス(t-ブチルパーオキシ)パレレートを使用することで、水漏れ防止性に優れた発泡性スチレン系樹脂粒子の製造方法が開示されている。しかし、残存スチレン量に関する記載はなく、特に難燃剤を含んだ系では、特許文献で開示される方法では残存スチレン量は十分に低下しにくいという問題があった。

【0008】

特許文献5、特許文献6では、1,1-ビス(t-アミルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサンのケタール構造を有し、10時間半減期温度が100 以上 110 以下である開始剤を併用することによって、発泡性スチレン系樹脂粒子中の残存スチレン量を大幅に減少させる製造方法が開示されている。しかし、フェニルアセチレン量が50 ppm以上存在するスチレン単量体を用いた場合、当該方法では、残存スチレン量を十分に低下しにくいといった問題がある。

10

【0009】

特許文献7では、難燃剤として、臭素化ブタジエン・ビニル芳香族共重合体を用いることが開示されているが、スチレン系樹脂とのブレンドによる押出発泡であり、残存スチレンの記載はない。

【先行技術文献】

【特許文献】

20

【0010】

【特許文献1】特開2002-356575号公報

【特許文献2】特開平10-17698号公報

【特許文献3】特開平11-106548号公報

【特許文献4】特許第3597109号公報

【特許文献5】特許第4494074号公報

【特許文献6】特許第5109227号公報

【特許文献7】特開2013-116958

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

30

【0011】

本発明の目的は、フェニルアセチレン量が80 ppm以上含有しているスチレン系単量体を用いて、ハロゲン系難燃剤を含んだ発泡性スチレン系樹脂粒子中の残存モノマー量を300 ppm以下にする難燃性能を有する発泡性スチレン系樹脂粒子の製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明者らは、鋭意検討の結果、特定の難燃化剤、更に特定の重合開始剤を採用することで、生産性を低下させることなく難燃性能を付与した発泡性ポリスチレン系樹脂粒子を得ることが出来、且つ、残存するスチレン系単量体量を効率良く低減することが出来ることを見出し本発明の完成に至った。すなわち、本発明は、以下のとおりである。

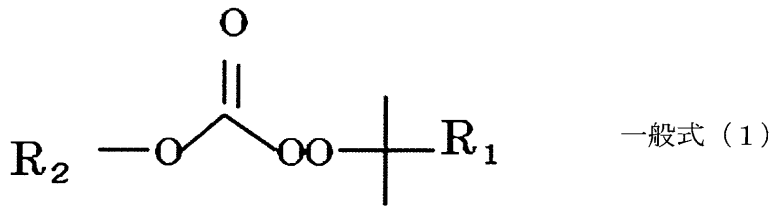
40

【0013】

[1]フェニルアセチレン量が80 ppm以上含有しているスチレン系単量体100重量部に対して、臭素化ポリマーを0.5重量部以上5.0重量部以下含み、一般式(1)に示される化合物0.05重量部以上0.6重量部以下を重合開始剤として、スチレン系単量体を重合させてなり、該重合の途中あるいは重合後に、発泡剤としてプロパン、イソブタン、ノルマルブタン、イソペンタン、ノルマルペンタンおよびネオペンタンよりなる群から選ばれる少なくとも1種を含浸させることにより得られる発泡性ポリスチレン系樹脂粒子であって、残存スチレン系単量体量が300 ppm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。

50

【化1】



10

【0025】

(式中の R_1 は、アルキル基、 R_2 は分岐鎖又は直鎖のアルキル基を表す。)

本発明に用いるスチレン系単量体としては、スチレン、及び、 α -メチルスチレン、パラメチルスチレン、 t -ブチルスチレン、クロルスチレンなどのスチレン系誘導体が挙げられ、さらにスチレンと共重合が可能な成分、例えばメチルアクリレート、ブチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、セチルメタクリレートなどのアクリル酸及びメタクリル酸のエステル、あるいはアクリロニトリル、ジメチルフマレート、エチルフマレートなどの各種単量体、ジビニルベンゼン、アルキレングリコールジメタクリレートなどの2官能性単量体も包含する。これら共重合が可能な成分を1種又は2種以上使用し共重合に供しても良い。

20

【0026】

スチレン単量体の製造過程で副生産物として生成するフェニルアセチレンは、重合阻害物質として働き、フェニルアセチレン量が80ppm以上含有すると、最終製品の発泡性スチレン系樹脂粒子中の残存スチレン量が高くなる。一方、フェニルアセチレン量が80ppm未満では、最終製品の発泡性ポリスチレン系樹脂粒子の残存スチレン量が少なくなるが、フェニルアセチレンを除去する工程が必要となり、スチレン単量体自体のコストが高くなる。フェニルアセチレン量の上限は、汎用と呼ばれるスチレンで、400ppmである。

【0027】

本発明で使用する分散剤としては、一般的に懸濁重合に用いられている分散剤、例えば、磷酸カルシウム、ハイドロキシアパタイト、ピロリン酸マグネシウムなどの難水溶性無機塩が挙げられる。これら、難水溶性無機塩を用いる場合には、 α -オレフィンスルホン酸ソーダ、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダなどのアニオン性界面活性剤を併用すると、分散安定性が増すので効果的である。また、難溶性無機塩は得られる発泡性スチレン系樹脂粒子の粒子径を調節するために、重合中に1回以上追加することもある。

30

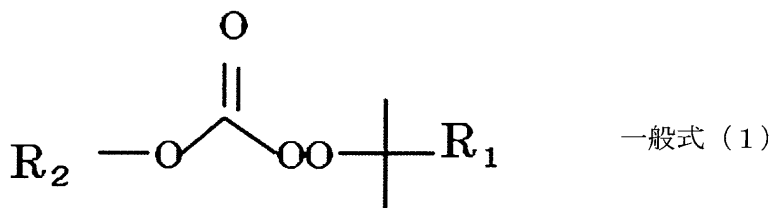
【0028】

本発明で使用する重合開始剤は、一般式(1)で示される化合物であり、 R_1 はアルキル基、 R_2 は分岐鎖又は直鎖のアルキル基構造をもつものであり、具体的には、 t -ブチルパーオキシ-2-エチルヘキシルモノカーボネート、 t -アミルパーオキシ-2-エチルヘキシルモノカーボネート、 t -ヘキシルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、 t -ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネート等があげられる。

40

【0029】

【化1】



10

【0030】

(式中の R_1 は、アルキル基、 R_2 は分岐鎖又は直鎖のアルキル基を表す。)

特に、一般式(1)の化合物の中で、 R_1 構造がメチル基あるいはエチル基であり、 R_2 構造がエチルヘキシル基、イソプロピル基であり、10時間半減期温度が96以上110以下である化合物が、最終製品である発泡スチレン系樹脂粒子の残存スチレン量を低減することができるため好ましい。例えば、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキシルモノカーボネート(10時間半減期温度99)、*t*-アミルパーオキシ-2-エチルヘキシルモノカーボネート(98.5)などが挙げられる。

【0031】

前記一般式(1)に示す化合物の使用量は、求める発泡性スチレン系樹脂粒子の分子量により異なるが、スチレン系単量体100重量部に対して、0.05重量部以上0.6重量部以下であり、好ましくは0.1重量部以上0.5重量部以下、さらに好ましくは、0.2重量部以上で0.4重量部以下である。一般式(1)に示す化合物の使用量が、当該範囲内であると、適度な分子量の樹脂が得られ、かつ、残存スチレン量を低減させることができる。0.05重量部未満でも残スチレン量の低減効果を発揮するが、長い反応時間を要する場合がある。また、上限は0.6重量部であるが、残存スチレン系単量体量を低減させる効果は変わらないが、樹脂の分子量が低下する傾向があり、コストが高くなる。

20

【0032】

本発明においては、前記一般式(1)の中で、10時間半減期温度が96以上110以下である化合物を使用すると、分子量の低下を抑制しつつ、残存スチレン量をさらに低下させる事が可能になる。この化合物については10時間半減期温度が96以上110以下である事が重要であり、この範囲であれば重合中の開裂量を極力抑制し、熱処理、あるいは発泡剤含浸工程中に効率よく残存スチレン量を減少させる事ができる。10時間半減期温度が95未満の場合、重合中の開裂量が増加し、樹脂の分子量を低下させるため好ましくない。この問題の解決方法として、重合温度を下げることも可能であるが、その場合重合時間が延びるため、工業生産上好ましくない。また、逆に10時間半減期温度が110を超える場合、熱処理、あるいは発泡剤含浸中に開裂する開始剤の量が不足し、十分に残存スチレン量を減少させることができない。

30

【0033】

発泡性スチレン系樹脂粒子の製造において、一般的には、主に樹脂を形成するための開始剤と主に残存スチレン量を低下させるための開始剤を併用させることが通常行われている。そして、これらの開始剤の選定は重合温度、重合時間、および必要とする樹脂の分子量を勘案して適宜決められる。よって、本発明においても、一般式(1)に示される化合物に、一般に用いられる他の重合開始剤を1種或いは2種以上併用することにより、重合温度、重合時間、樹脂の分子量等の選択幅をより広げた上で、残存スチレン量を低減した良好な製品を得ることができるので、併用することは極めて好ましい実施態様である。ここに、一般に用いられる他の重合開始剤としては、過酸化ベンゾイル、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、イソプロピル-*t*-ブチルパーオキシカーボネート、過安息香酸ブチルのような有機酸化物やアゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物などが例示される

40

50

。

【0034】

本発明で用いる難燃剤は、臭素化ポリマーである。臭素化スチレン、臭素化ブタジエン・ビニル芳香族共重合体、臭素化ノボラック樹脂アリルエーテル、臭素化ポリ(1,3?シクロアルカジエン)及び臭素化ポリ(4?ビニルフェノールアリルエーテル)があげられる。

【0035】

その中でも、臭素化ブタジエン・ビニル芳香族共重合体が難燃性を得やすいことから好ましい。臭素化ブタジエン・ビニル芳香族共重合体の中でも、臭素化ブタジエン・スチレン共重合体が高い難燃性が得やすいことから、更に好ましい。臭素化前のスチレン・ブタジエン共重合体は、ジブロック共重合体(例えばスチレン・ブタジエンブロック共重合体)、トリブロック共重合体(例えばスチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体)、テトラブロック共重合体(例えばスチレン・ブタジエン・スチレン・ブタジエンブロック共重合体)又はマルチブロック共重合体(例えばスチレン・ブタジエン・スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体)のいずれであってもよい。スチレン・ブタジエン共重合体は、ランダム重合を含む既知のいずれの方法によって調製したものでも良いが、連続するアニオン重合又はカップリング反応によって調製したものが好ましい。これらの中でも臭素化スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体のような臭素化トリブロック共重合体が特に好ましい。

【0036】

その他の難燃剤として、ポリグリセリンジブロモプロピルエーテル、テトラブロモビスフェノールA、テトラブロモビスフェノール-A-ビス(2,3-ジブromo-2-メチルプロピルエーテル)等々の低分子化合物もあげられるが、これらの難燃剤を使用しても、最終製品の発泡性ポリスチレン系樹脂粒子の残スチレン量を低くする効果がえられるが、スチレン系単量体の重合効率の低下により、分子量が低くなってしまふ。

【0037】

本発明における難燃剤の添加量は、スチレン系単量体100重量部に対して0.5重量部以上5重量部以下で、更に好ましくは、0.7重量部以上3重量部以下である。0.5重量部未満であると十分な難燃性能が得られない。また、5.0重量部を超えると得られる発泡性ポリスチレン系樹脂粒子の成形加工性、成形体物性の悪化を引き起こし好ましくなく、スチレン重合時の安定性を損なう。

【0038】

本発明において使用する発泡剤としては、プロパン、イソブタン、ノルマルブタン、イソペンタン、ノルマルペンタン、ネオペンタンなど炭素数3以上5以下の炭化水素等の脂肪族炭化水素類、およびジフルオロエタン、テトラフルオロエタンなどのオゾン破壊係数がゼロであるフッ化炭化水素類などの揮発性発泡剤が挙げられる。また、これらの発泡剤を併用することもできる。使用量としてはスチレン系樹脂粒子100重量部に対して、好ましくは3重量部以上12重量部以下、更に好ましくは5重量部以上9重量部以下である。

【0039】

本発明において使用する添加剤としては、目的に応じて可塑剤、気泡調整剤、難燃助剤等が使用できる。可塑剤としては、例えば、ステアリン酸トリグリセライド、パルミチン酸トリグリセライド、ラウリン酸トリグリセライド、ステアリン酸ジグリセライド、ステアリン酸モノグリセライド等の脂肪酸グリセライド、ヤシ油、パーム油、パーム核油等の植物油、ジオクチルアジベート、ジブチルセバケート等の脂肪族エステル、流動パラフィン、シクロヘキサン等の有機炭化水素等があげられ、これらは併用しても何ら差し支えない。気泡調整剤としては、例えば、メチレンビスステアリン酸アמיד、エチレンビスステアリン酸アמיד等の脂肪族ビスアמיד、ポリエチレンワックス等が挙げられる。難燃助剤としては、例えば、クメンパーオキシド、ジクミルパーオキシド、t-ブチルヒドロパーオキシド、2,3-ジメチル-2,3-ジフェニルブタン等の高温分解型

10

20

30

40

50

の有機物があげられる。

【0040】

本発明の発泡性ポリスチレン系樹脂粒子は、例えば以下のようにして製造することが出来る。所定量の水懸濁媒体中に、ポリスチレンの重合に使用される一般の重合開始剤に加え、一般式(1)に示す化合物と共に、スチレン系単量体、臭素化ブタジエン・ビニル芳香族共重合体、その他添加剤を添加し、所定の温度、好ましくは90以上100未満で一定時間重合し、スチレン系単量体の転化率が80%以上95%以下に達した時点で重合工程を完了させる。該重合工程の後、発泡剤を添加し、所定温度、好ましくは110以上120以下で一定時間発泡剤含浸工程を実施する。実施後冷却をすると発泡性スチレン系樹脂粒子が得られる。

10

【0041】

発泡剤含浸工程の温度が110以上120以下の場合、特に、前記一般式(1)の10時間半減期温度が96以上110以下である化合物を使用する為、効率よく、スチレン単量体の安定に重合が進行する。しかし、110未満の場合、一般式(1)の化合物のラジカル発生が少なくなり、生産性が低下し、120を超えると、重合機の内圧が高くなり、重装備の耐圧を有する重合機が必要となる。

【0042】

重合転化率が80%未満の場合、発泡剤の添加後に、110以上120以下の発泡剤含浸工程で重合系が不安定となったり、最終製品の発泡粒子のセル構造が変わり、発泡性が異なったりすることがあり、重合転化率が95%を超えると、重合時間が長くなり生産性が低下する。

20

【0043】

以上のようにして得られた本発明の発泡性ポリスチレン系樹脂粒子は、残存スチレン系単量体量が300ppm以下であり、好ましくは250ppm以下である。下限は、実用的には0ppmになり難いので敢えて表示するなら1ppm以上である。

【0044】

本発明の発泡性ポリスチレン系樹脂粒子は、公知の方法で発泡させて、ポリスチレン系樹脂発泡成形体を得ることが出来る。例えば、一旦予備発泡粒子を作製し、その後型に該予備発泡粒子を充填し成形する方法や、発泡性ポリスチレン系樹脂粒子を直接型に充填し発泡成型する方法等が挙げられる。発泡成形体の製造方法の例としては下記のような方法が挙げられる。本発明の発泡性スチレン系樹脂粒子を回転攪拌式予備発泡装置で、水蒸気を用いて80~110程度で加熱することにより、嵩倍率が30~100ml/g程度の予備発泡粒を得、得られた予備発泡粒子を所望の形状の金型内に充填し、水蒸気などを用いて130~145程度で加熱することによりポリスチレン系樹脂発泡成形体とすることができる。このようにして得られた、本発明のポリスチレン系樹脂発泡成形体は、難燃性を有し、且つ残存スチレン系単量体量も少ないものとなる。

30

【0045】

ポリスチレン系樹脂発泡成形体は、生鮮物の保管用容器をはじめ、建築や土木用の断熱資材、自動車用の緩衝資材として、幅広く使用される。

【実施例】

40

【0046】

以下に実施例、及び比較例を挙げるが、本発明はこれによって限定されるものではない。なお、実施例、及び比較例中の樹脂の分子量、及び樹脂中の残存スチレン量、スチレン単量体中のフェニルアセチレン量、難燃性の評価については以下の方法で測定した。なお、「部」「%」は特に断りのない限り重量基準である。

【0047】

(分子量測定法)

発泡性スチレン系樹脂粒子をテトラヒドロフランに溶解し、GPC(東ソー(株)製HLC-8020、カラム:TSK gel Super HZM-H、カラム温度:40、流速:0.35ml/min.)にて測定した。

50

【 0 0 4 8 】

(残存スチレン測定法)

発泡性スチレン系樹脂粒子を塩化メチレン (内部標準シクロペンタノール) に溶解し、 (株) 島津製作所製ガスクロマトグラフィー GC - 2 0 1 4 (キャピラリーカラム : GLサイエンス製 Rt x - 1、カラム温度条件 : 5 0 8 0 (3 / m i n) 後、8 0 1 8 0 昇温 (1 0 / m i n)、キャリアガス : ヘリウム) を用いて、発泡性スチレン系樹脂粒子中に含まれる残存スチレン量 (p p m) を定量した。

【 0 0 4 9 】

(スチレン単量体中のフェニルアセチレン測定法)

フェニルアセチレン量 0 p p m のスチレンを用いて、フェニルアセチレン量とシクロペンタノール量の比から導いたフェニルアセチレン量の検量線を作成した。

10

【 0 0 5 0 】

スチレンに、内部標準シクロペンタノールを溶解し、 (株) 島津製作所製ガスクロマトグラフィー GC - 2 0 1 4 (キャピラリーカラム : GLサイエンス製 Rt x - 1、カラム温度条件 : 5 0 7 0 (3 / m i n) へ昇温し、7 0 で 3 0 分保持後。7 0 1 7 0 (1 0 / m i n) へ昇温、キャリアガス : ヘリウム) を用いて、スチレン中のフェニルアセチレン量 (p p m) を定量した。

【 0 0 5 1 】

(難燃性の評価)

発泡性ポリスチレン系樹脂粒子を加圧式予備発泡機 (大開工業社製) で水蒸気により加熱し、嵩倍率が 5 5 m l / g の予備発泡粒を得る。次に、この予備発泡粒を室温で 1 日養生させた後、ダイセン工業社製の KR - 5 7 成形機にて平板状発泡体を成形した。得られたポリスチレン系樹脂発泡成形体の燃焼性の評価は、J I S A 9 5 1 1 (5 . 1 3 燃焼性) に記載の測定方法 A に従って行い、消炎時間が 3 秒以内で残じんが無く燃焼限界指示線を超えて燃焼しない場合を合格、それ以外の場合を不合格とした。

20

【 0 0 5 2 】

(実施例 1)

スチレン中のフェニルアセチレン量を測定し、1 0 0 p p m になるように、フェニルアセチレン量を調整した。

【 0 0 5 3 】

攪拌機付き 6 L オートクレーブに水 9 6 重量部、第 3 リン酸カルシウム 0 . 1 4 重量部、
- オレインスルホン酸ソーダ 0 . 0 0 3 重量部、臭素化ブタジエン・スチレン共重合体 (ケムチュラ社製「 E M E R A L D 3 0 0 0 」 臭素含有量 6 4 %) 1 部、過酸化ベンゾイル 0 . 1 部、t - ブチルパーオキシ - 2 - エチルヘキシルモノカーボネート (1 0 時間半減期温度 9 9) 0 . 2 5 部、難燃助剤としてジクミルパーオキサイド 0 . 2 部、添加剤として、やし油 1 . 0 部を仕込んだ後、フェニルアセチレン量を 1 0 0 p p m に調整したスチレン 1 0 0 重量部を仕込み、昇温し、9 8 で 5 時間重合を行った。ノルマルリッチブタン (ノルマル / イソ = 7 0 / 3 0) を 8 部仕込み、1 1 7 へ昇温し、4 時間発泡剤含浸重合をおこなった。その後、4 0 まで冷却し、発泡性スチレン系樹脂粒子を取り出し、乾燥した。

30

40

【 0 0 5 4 】

得られた発泡性スチレン系樹脂粒子の分子量を G P C で測定すると 2 8 . 5 万、残存スチレン量をガスクロマトグラフィーにて測定すると 2 5 0 p p m であった。難燃性は、消炎時間が 2 . 5 秒で、燃焼限界指示線を超えて燃焼せず合格であった。結果を表 1 に示す。

【 0 0 5 5 】

(実施例 2)

t - ブチルパーオキシ - 2 - エチルヘキシルモノカーボネート (1 0 時間半減期温度 9 9) 量を 0 . 4 部に変更した以外は実施例 1 と同様に行った。得られた結果を表 1 に示す。

50

【 0 0 5 6 】

(実施例 3)

t - ブチルパーオキシ - 2 - エチルヘキシルモノカーボネート (1 0 時間半減期温度 9 9) を、 t - アミルパーオキシ - 2 - エチルヘキシルモノカーボネート (1 0 時間半減期温度 9 8 . 5) に変更した以外は実施例 1 と同様に行った。得られた結果を表 1 に示す。

(実施例 4)

t - アミルパーオキシ - 2 - エチルヘキシルモノカーボネート (1 0 時間半減期温度 9 8 . 5) 量 0 . 4 部変更した以外は実施例 3 と同様に行った。得られた結果を表 1 に示す。

10

【 0 0 5 7 】

(実施例 5)

t - ブチルパーオキシ - 2 - エチルヘキシルモノカーボネート (1 0 時間半減期温度 9 9) を、 t - ブチルパーオキシ - イソプロピルモノカーボネート (1 0 時間半減期温度 9 5) に変更した以外は、実施例 1 と同様に行った。得られた結果を表 1 に示す。

【 0 0 5 8 】

(実施例 6)

臭素化ブタジエン・スチレン共重合体 (ケムチュラ社製「 E M E R A L D 3 0 0 0 」臭素含有量 6 4 %) を 3 部に変更した以外は実施例 1 と同様に行った。得られた結果を表 1 に示す。

20

【 0 0 5 9 】

(実施例 7)

フェニルアセチレン量を 2 0 0 p p m に調整したスチレンを用いた以外は実施例 1 と同様に行った。得られた結果を表 1 に示す。

【 0 0 6 0 】

(比較例 1)

t - ブチルパーオキシ - 2 - エチルヘキシルモノカーボネート (1 0 時間半減期温度 9 9) を、 1 , 1 - ビス (t - アミルパーオキシ) - 3 , 3 , 5 - トリメチルシクロヘキサン (1 0 時間半減期温度 9 2) に変更した以外は、実施例 1 と同様に行った。得られた結果を表 1 に示す。

30

【 0 0 6 1 】

(比較例 2)

t - ブチルパーオキシ - 2 - エチルヘキシルモノカーボネート (1 0 時間半減期温度 9 9) を、 1 , 1 - ビス (t - ブチルパーオキシ) - 3 , 3 , 5 - トリメチルシクロヘキサン (1 0 時間半減期温度 9 7) に変更した以外は、実施例 1 と同様に行った。得られた結果を表 1 に示す。

【 0 0 6 2 】

(比較例 3)

臭素化ブタジエン・スチレン共重合体 (ケムチュラ社製「 E M E R A L D 3 0 0 0 」臭素含有量 6 4 %) を 0 . 2 部に変更した以外は、実施例 1 と同様に行った。得られた結果を表 1 に示す。

40

【 0 0 6 3 】

(比較例 4)

臭素化ブタジエン・スチレン共重合体 (ケムチュラ社製「 E M E R A L D 3 0 0 0 」臭素含有量 6 4 %) を、テトラプロモビスフェノール - A - ビス (2 , 3 - ジプロモ - 2 - メチルプロピルエーテル) (第一工業製薬製、商品名「ピロガードSR130」) に変更した以外は、実施例 1 と同様に行った。得られた結果を表 1 に示す。

【 0 0 6 4 】

(比較例 5)

フェニルアセチレン量が 0 p p m のスチレンを使用した以外は、実施例 1 と同様に行っ

50

た。得られた結果を表 1 に示す。

【 0 0 6 5 】

(比較例 6)

発泡剤含浸重合での温度を 1 0 5 以外は、実施例 1 と同様に行った。得られた結果を表 1 に示す。

【 0 0 6 6 】

(比較例 7)

発泡剤含浸重合での温度を 1 2 5 以外は、実施例 1 と同様に行った。発泡剤を添加後、1 2 5 へ昇温すると、重合機内圧が 1 . 8 M P a を超え、中止した。

【 0 0 6 7 】

【表 1】

| | 実施例 | | | | | | | 比較例 | | | | | | |
|-------------------------------------|------|------|------|------|-----|-----|------|-----|-----|-----|-----|-----|------|------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| スチレン | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| スチレン中のフェニルアセチレン [ppm] | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 200 | 100 | 100 | 100 | 100 | 0 | 100 | 100 |
| t-BEH (T ₁₀ =99°C) [部] | 0.25 | 0.4 | - | - | - | 0.4 | 0.45 | - | - | 0.4 | 0.4 | 0.4 | - | 0.4 |
| t-AEH (T ₁₀ =98.5°C) [部] | - | - | 0.25 | 0.4 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| t-BIP (T ₁₀ =95°C) [部] | - | - | - | - | 0.4 | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| t-ATMC (T ₁₀ =92°C) [部] | - | - | - | - | - | - | - | 0.4 | - | - | - | - | - | - |
| t-BTMC (T ₁₀ =97°C) [部] | - | - | - | - | - | - | - | - | 0.4 | - | - | - | - | - |
| 他の開始剤 [部] | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 |
| BPO [部] | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 3 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| Br-SBR [部] | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Br-ビスフェノールAタイプ [部] | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 |
| 難燃剤 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 添加剤 | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 |
| 発泡剤 | 117 | 117 | 117 | 117 | 117 | 117 | 117 | 117 | 117 | 117 | 117 | 117 | 117 | 117 |
| 発泡剤合浸 [°C] | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 |
| 発泡剤合浸 [hrs] | 30 | 28.5 | 30 | 28.5 | 28 | 29 | 26 | 28 | 28 | 29 | 21 | 30 | 29 | 29 |
| 分子重 [Mw × 10 ⁴] | 280 | 250 | 270 | 230 | 300 | 250 | 280 | 800 | 900 | 250 | 320 | 150 | 1000 | 1000 |
| 残存スチレン量 [ppm] | 2.4 | 2.3 | 2.4 | 2.4 | 2.4 | 2.4 | 2.4 | 2.4 | 2.4 | 2.4 | 2.4 | 2.4 | 2.4 | 2.4 |
| 難燃性 | 合格 | 合格 | 合格 | 合格 | 合格 | 合格 | 合格 | 合格 | 合格 | 不合格 | 合格 | 合格 | 合格 | 合格 |
| 備考 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |

開始剤

- t-BEH t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキシルカーボネート (10時間半減期温度99°C)
- t-AEH t-アミルパーオキシ-2-エチルヘキシルカーボネート (10時間半減期温度98.5°C)
- t-ATMC 1,1-ビス(t-アミルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサノール (10時間半減期温度92°C)
- t-BTMC 1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサノール (10時間半減期温度97°C)
- t-BIP t-ブチルパーオキシ-イソプロピルカーボネート (10時間半減期温度95°C)
- t-BIB t-ブチルパーオキシ-イソブチレート (10時間半減期温度77.3°C)

その他開始剤 BPO: ベンゾイルパーオキシサイト

難燃剤 Br-SBR 臭素化ブタジエン・ビニル芳香族共重合体

難燃剤 Br-ビスフェノールAタイプ: テトラプロモビスフェノール-A-ビス (2,3-ジプロモ-2-メチルプロピルエーテル)

難燃剤 DCPO ジクミルパーオキシサイト

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(72)発明者 逸見 龍哉

兵庫県高砂市高砂町宮前町1 - 8 株式会社カネカ 高砂工業所内

審査官 福井 弘子

(56)参考文献 特表2009 - 516019 (JP, A)
特開2010 - 195936 (JP, A)
国際公開第2010 / 071152 (WO, A1)
特開2005 - 126537 (JP, A)
特表2013 - 514397 (JP, A)
特開昭57 - 111337 (JP, A)
特開2010 - 254912 (JP, A)
特開2008 - 133449 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08J 9/00 - 9/42