



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113330061 A

(43) 申请公布日 2021.08.31

(21) 申请号 202080010060.5

(22) 申请日 2020.02.06

(30) 优先权数据

2019-045208 2019.03.12 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2021.07.20

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2020/004539 2020.02.06

(87) PCT国际申请的公布数据

W02020/184007 JA 2020.09.17

(71) 申请人 株式会社钟化

地址 日本大阪府

(72) 发明人 饭田敦士 铃木基理人 木口太郎

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事
务所(普通合伙) 11277

代理人 刘新宇 李茂家

(51) Int.Cl.

C08J 9/18 (2006.01)

权利要求书1页 说明书21页 附图1页

(54) 发明名称

发泡性树脂颗粒和预发泡颗粒以及发泡成
型体

(57) 摘要

本发明的课题在于提供VOC的含量少、能够抑制VOC的发散量的发泡性树脂颗粒。通过发泡性树脂颗粒而能够实现,所述发泡性树脂颗粒包含基材树脂及发泡剂,所述基材树脂包含苯乙烯单元和丙烯腈单元作为结构单元,使前述发泡树脂颗粒发泡而得到的发泡颗粒表面在红外吸收光谱下的波长 2230cm^{-1} 和波长 1600cm^{-1} 处的吸光度比D2230/D1600为0.8以上。

1. 一种发泡性树脂颗粒,其特征在于,包含基材树脂及发泡剂,所述基材树脂包含苯乙烯单元和丙烯腈单元作为结构单元,
使所述发泡性树脂颗粒发泡而得到的发泡颗粒表面在红外吸收光谱中的波长 2230cm^{-1} 和波长 1600cm^{-1} 处的吸光度比 D_{2230}/D_{1600} 为0.80以上。
2. 根据权利要求1所述的发泡性树脂颗粒,其特征在于,所述发泡性树脂颗粒中的苯乙烯的含量低于20ppm,并且乙基苯的含量为130ppm以下。
3. 根据权利要求1或2所述的发泡性树脂颗粒,其特征在于,该发泡性树脂颗粒的重均分子量为15万以上且22万以下。
4. 根据权利要求1~3中任一项所述的发泡性树脂颗粒,其特征在于,所述基材树脂中,
(a) 所述苯乙烯单元的含量为55重量份以上且80重量份以下,所述丙烯腈单元的含量为20重量份以上且45重量份以下,并且,
(b) 所述苯乙烯单元和丙烯腈单元的总计含量为100重量份。
5. 根据权利要求1~4中任一项所述的发泡性树脂颗粒,其特征在于,该发泡性树脂颗粒的TH/TQ比低于1.20。
6. 一种发泡颗粒,其是将权利要求1~5中任一项所述的发泡性树脂颗粒发泡而得到的。
7. 一种发泡成型体,其是将权利要求6所述的发泡颗粒进行模内成型而成的。
8. 根据权利要求7所述的发泡成型体,其特征在于,表层的平均气泡直径为 $50\mu\text{m}$ 以上且低于 $100\mu\text{m}$ 。
9. 根据权利要求7或8所述的发泡成型体,其特征在于,苯乙烯的发散量为2ppm以下,并且乙基苯的发散量低于15ppm。
10. 一种发泡性树脂颗粒的制造方法,其特征在于,包括如下工序:
使包含苯乙烯单体和丙烯腈单体的单体共聚的共聚工序;及
使发泡剂浸渗于得到的共聚物中的发泡剂浸渗工序,
所述共聚工序包括聚合温度不同的连续的第1聚合工序和第2聚合工序,
所述第1聚合工序中,使用包含10小时半衰期温度为 74°C 以上且 94°C 以下的聚合引发剂(X)的聚合引发剂,
所述聚合引发剂(X)包含过氧化苯甲酰,
所述发泡性树脂颗粒的TH/TQ比低于1.20。

发泡性树脂颗粒和预发泡颗粒以及发泡成型体

技术领域

[0001] 本发明涉及挥发性有机化合物的含量少、能够抑制该挥发性有机化合物的发散量的发泡性树脂颗粒和预发泡颗粒以及发泡成型体。

背景技术

[0002] 作为发泡性树脂颗粒,发泡性聚苯乙烯树脂颗粒被熟知。发泡性聚苯乙烯树脂颗粒可以通过模内发泡成型容易地得到成型体并且低价,因此通常被广泛利用。

[0003] 发泡性聚苯乙烯树脂颗粒的轻量性及绝热性能优异,相反地,存在含有的挥发性有机化合物(以下,有时取英语拼写的Volatile Organic Compounds的首字母记作“VOC”)的单位时间的散发量多的问题。特别发泡性聚苯乙烯树脂颗粒中,作为VOC成分的苯乙烯和乙基苯均难以满足汽车领域和建材领域的严格的散发量的标准,需要使发泡成型体干燥数日等的处理,成为成本提升的一个原因。

[0004] 为了解决上述课题,专利文献1和2中公开了可以提供一种发泡性聚苯乙烯树脂颗粒的技术,所述发泡性聚苯乙烯树脂颗粒通过引发剂的添加份数增量和/或阻燃剂的后添加等制造方法的设计而使树脂颗粒中的残留苯乙烯量少。

[0005] 另外,专利文献3中公开了使用专利文献1中记载的引发剂或该引发剂的相似引发剂而制造的、苯乙烯/丙烯腈/ α -甲基苯乙烯系的耐热性苯乙烯系树脂颗粒。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本特开2017-052894

[0009] 专利文献2:日本特开2010-195936

[0010] 专利文献3:日本特开2016-164213

发明内容

[0011] 发明要解决的问题

[0012] 对于如上所述的现有技术而言,从VOC的发散量降低的观点出发,若采用现有技术开发时的技术水平下的通常的发泡性树脂颗粒,则已经得到改善。然而,市场中的关于VOC的发散量降低的关注度高,对于如上所述的现有技术而言,从VOC(特别苯乙烯和乙基苯)的发散量的观点出发,仍有进一步改善的余地。

[0013] 本发明的一个实施方式是鉴于上述问题而作出的,其目的为提供VOC含量及其散发量少、新型发泡性树脂颗粒以及VOC散发量及其散发量少的新型发泡成型体。

[0014] 用于解决问题的方案

[0015] 本发明人等进行了深入研究,结果完成了本发明。即,本发明的一实施方式的发泡性树脂颗粒包含基材树脂及发泡剂,所述基材树脂包含苯乙烯单元和丙烯腈单元作为结构单元,使前述发泡性树脂颗粒发泡而得到的发泡颗粒表面在红外吸收光谱的波长 2230cm^{-1} 和波长 1600cm^{-1} 处的吸光度比 D_{2230}/D_{1600} 为0.80以上。

[0016] 另外,本发明的一实施方式的发泡性树脂颗粒的制造方法是发泡性树脂颗粒的制造方法,所述方法包括如下工序:使包含苯乙烯单体和丙烯腈单体的单体共聚的共聚工序;及使发泡剂浸渗于得到的共聚物中的发泡剂浸渗工序,前述共聚工序包括聚合温度不同的连续的第1聚合工序和第2聚合工序,前述第1聚合工序中,使用包含10小时半衰期温度为74℃以上且94℃以下的聚合引发剂(X)的聚合引发剂,前述聚合引发剂(X)包含过氧化苯甲酰,前述发泡性树脂颗粒的TH/TQ比低于1.20。

[0017] 发明的效果

[0018] 本发明一实施方式可以提供:挥发性有机化合物(VOC)的含量少、能够抑制挥发有机化合物(VOC)的发散量的发泡性树脂颗粒和预发泡颗粒(发泡颗粒)以及发泡成型体。

附图说明

[0019] 图1是示出发泡性树脂颗粒的GPC测定图的一例的图。

具体实施方式

[0020] 以下对本发明的一个实施方式进行说明,但本发明并不限于此。本发明并不限于以下说明的各构成,可以在权利要求示出的范围内进行各种变更。另外,将不同的实施方式或实施例中分别公开的技术手段适当组合而得到的实施方式或实施例也包括在本发明的技术范围内。

[0021] 进而,通过对各实施方式中分别公开的技术手段进行组合,可以形成新的技术特征。需要说明的是,本说明书中记载的全部学术文献及专利文献均以参考文献的形式援用于本说明书中。另外,本说明书中若无特别说明,则表示数值范围的“A~B”的含义为“A以上(包含A且大于A)且B以下(包含B且小于B)”。

[0022] <发泡性树脂颗粒>

[0023] 本发明的一实施方式的发泡性树脂颗粒的特征在于,包含基材树脂及发泡剂,所述基材树脂包含苯乙烯单元和丙烯腈单元作为结构单元,使前述发泡性树脂颗粒发泡而得到的发泡颗粒表面在红外吸收光谱的波长 2230cm^{-1} 和波长 1600cm^{-1} 处的吸光度比 D_{2230}/D_{1600} 为0.80以上。本发明的一实施方式中的红外吸收光谱可以通过ATR-FTIR分析而得到。

[0024] 本说明书中“发泡颗粒表面的红外吸收光谱”是指“针对发泡颗粒的表面的基于全反射测定法的傅立叶变换红外光谱分析中得到的红外吸收光谱”。本说明书中,有时也将“基于全反射测定法的傅立叶变换红外光谱分析”称为“ATR-FTIR分析”。

[0025] 本发明的一实施方式中,用于测定红外吸收光谱的发泡颗粒通过按照以下(1)~(3)的顺序对本发明的一实施方式的发泡性树脂颗粒进行处理而获得:(1)将发泡性树脂颗粒投入加压式的发泡机中;(2)接着,以吹入蒸气压 $0.09\text{MPa}\sim 0.10\text{MPa}$ 向发泡机内吹入蒸气,且在 $0.01\text{MPa}\sim 0.02\text{MPa}$ 的范围内调整发泡机内的压力,从而将发泡机内的温度设为 $100\text{℃}\sim 104\text{℃}$,由此,使发泡颗粒发泡至倍率40倍;(3)接着,将得到的发泡颗粒在 25℃ 下熟化12小时~24小时,得到用于测定红外吸收光谱的发泡颗粒。

[0026] 本发明的一实施方式的发泡性树脂颗粒通过具有上述构成而具有可以提供VOC发散量少的发泡成型体的优点。由此,能够满足汽车领域及建材领域等所要求的VOC发散量的

标准。即,本发明的一个实施方式所述的发泡性树脂颗粒具有可以提供生产率高的发泡成型体的优点。

[0027] 此处,对于本发明的一个实施方式所述的发泡性树脂颗粒,使用该发泡性树脂颗粒并利用公知的方法制造发泡颗粒,使用所述发泡颗粒并利用公知的方法进行发泡成型,由此提供发泡成型体。

[0028] 本说明书中,有时也将“本发明的一个实施方式所述的发泡性树脂颗粒”简称作“本发泡性树脂颗粒”。即,“本发泡性树脂颗粒”这一术语的含义为本发明的发泡性树脂颗粒的一个实施方式。

[0029] VOC在广义上例如像日本大气污染防治法所定义的那样,是指“由排出口向大气中排出或飞散时为气体的有机化合物”。各技术领域,指定了作为VOC而应当受到限制的化合物。例如,日本厚生劳动省规定了下述物质的室内浓度指导值:甲醛、乙醛、甲苯、乙基苯、二甲苯、苯乙烯、壬醛、十四烷、苯二甲酸二正丁酯、苯二甲酸二-2-乙基己酯、对二氯苯、氯吡硫磷(Chlorpyrifos)、二嗪农(Diazinon)、及仲丁威(Fenobucarb)。另外,汽车工业会对下述物质的汽车室内浓度进行限制:甲醛、乙醛、甲苯、乙基苯、二甲苯、苯乙烯、十四烷、苯二甲酸二正丁酯、及苯二甲酸二-2-乙基己酯。

[0030] 本说明书中的VOC是指,“在发泡性树脂颗粒或发泡成型体可能包含的化合物之中的(a)向大气中排出或飞散时为气体、且(b)日本厚生劳动省规定了室内浓度指导值的有机化合物”。具体而言,本说明书中的VOC是指苯乙烯及乙基苯。

[0031] 本发泡性树脂颗粒包含的基材树脂包含苯乙烯单元及丙烯腈单元作为结构单元。本说明书中,“苯乙烯单元”是指源自苯乙烯单体的结构单元,“丙烯腈单元”是指源自“丙烯腈单体”的结构单元。

[0032] 在本发泡性树脂颗粒所包含的基材树脂中,优选:(a)苯乙烯单元的含量为55重量份以上且80重量份以下,丙烯腈单元的含量为20重量份以上且45重量份以下,且(b)苯乙烯单元和丙烯腈单元的总计含量为100重量份。

[0033] 苯乙烯单元的含量优选为55重量份以上且80重量份以下,更优选为60重量份以上且80重量份以下,更优选为65重量份以上且75重量份以下。苯乙烯单元的含量(a)为55重量份以上时,发泡性树脂颗粒的成型性优异,(b)为80重量份以下时,可以提供发泡性树脂颗粒的耐热性优异的发泡成型体。

[0034] 丙烯腈单元的含量优选为20重量份以上且45重量份以下,更优选为20重量份以上且40重量份以下,更优选为25重量份以上且35重量份以下。丙烯腈单元的含量为20重量份以上时,发泡性树脂颗粒可以提供(a)阻气性优异而作为VOC的苯乙烯的释放量少、且(b)耐热性优异的发泡成型体。丙烯腈单元的含量为45重量份以下时,发泡性树脂颗粒的成型性优异,且在制造发泡性树脂颗粒时聚合稳定性增加。

[0035] 本发明的一实施方式的发泡性树脂颗粒的特征在于,在使本发泡性树脂颗粒发泡而得到的发泡颗粒表面通过ATR-FTIR分析而得到的红外吸收光谱中,求出 2230cm^{-1} 处的吸光度 D_{2230} 和 1600cm^{-1} 处的吸光度 D_{1600} , D_{2230}/D_{1600} 的吸光度比为0.8以上。需要说明的是, D_{2230}/D_{1600} 的吸光度比的优选的范围为1.2以上且2.5以下。通过使 D_{2230}/D_{1600} 的吸光度比为0.8以上,从而能够大幅抑制从发泡成型体发散的VOC成分。

[0036] 本说明书中“ATR-FTIR分析”是指:“基于全反射测定法的傅立叶变换红外光谱分

析”。

[0037] 本发泡性树脂颗粒所包含的基材树脂可以进一步包含 α -甲基苯乙烯单元作为结构单元。若追加 α -甲基苯乙烯,则基材树脂的玻璃化转变温度升高,因此发泡性树脂颗粒可以提供具有充分的耐热性的发泡成型体。

[0038] 本说明书中,“ α -甲基苯乙烯单元”是指:源自 α -甲基苯乙烯单体的结构单元。

[0039] 基材树脂中的苯乙烯单元、丙烯腈单元和 α -甲基苯乙烯单元的总计含量为100重量份时, α -甲基苯乙烯单元的含量优选为3重量份以上且15重量份以下,更优选为4重量份以上且10重量份以下,特别优选为4重量份以上且7重量份以下。 α -甲基苯乙烯在 α -位具有甲基,位阻大,因此有缺乏反应性的特征。另外,基材树脂中含有 α -甲基苯乙烯时,有基材树脂中的 α -甲基苯乙烯部位易于分解的特征。因此, α -甲基苯乙烯单元的含量为3重量份以上时,在制造发泡性树脂颗粒时,聚合速度不会变得过快,因此容易控制聚合。另外, α -甲基苯乙烯单元的含量为15重量份以下时,(a)得到的基材树脂难以分解,因此发泡性树脂颗粒可以提供阻燃性优异的发泡成型体,(b)聚合反应时的反应性不会恶化,因此得到的基材树脂的重均分子量不会变得过低,且(c)发泡性树脂颗粒的作为VOC的苯乙烯含量少。

[0040] 本发泡性树脂颗粒所包含的基材树脂中,优选:(a) (a-1) 苯乙烯单元的含量为55重量份以上且80重量份以下,丙烯腈单元的含量为20重量份以上且45重量份以下, α -甲基苯乙烯单元的含量为0重量份以上且15重量份以下,且(a-2) 苯乙烯单元、丙烯腈单元和 α -甲基苯乙烯单元的总计含量为100重量份,优选:(b) (b-1) 苯乙烯单元的含量为60重量份以上且80重量份以下,丙烯腈单元的含量为20重量份以上且40重量份以下, α -甲基苯乙烯单元的含量为0重量份以上且15重量份以下,且(b-2) 苯乙烯单元、丙烯腈单元和 α -甲基苯乙烯单元的总计含量为100重量份,更优选:(c) (c-1) 苯乙烯单元的含量为60重量份以上且75重量份以下,丙烯腈单元的含量为21重量份以上且27重量份以下, α -甲基苯乙烯单元的含量为3重量份以上且15重量份以下,且(c-2) 苯乙烯单元、丙烯腈单元和 α -甲基苯乙烯单元的总计含量为100重量份。

[0041] 作为本发泡性树脂颗粒包含的发泡剂,可列举出(a) 丙烷、异丁烷、正丁烷、异戊烷、正戊烷、及新戊烷、环己烷等烃等脂肪族烃类、以及(b) 二氟乙烷、及四氟乙烷等臭氧破坏系数为0的氟化烃类等挥发性发泡剂,但并不限于这些。上述发泡剂可以单独使用一种,也可组合使用两种以上。

[0042] 本发泡性树脂颗粒中的发泡剂的含量相对于发泡性树脂颗粒100重量份优选为2重量份以上且7重量份以下,更优选为3重量份以上且6重量份以下,进一步优选为4重量份以上且5重量份以下。基于上述构成,(a) 能够使用发泡性树脂颗粒制造发泡倍率40倍以上的发泡颗粒,(b) 发泡性树脂颗粒可以提供耐热性及阻燃性优异的发泡成型体。

[0043] 本发泡性树脂颗粒除基材树脂及发泡剂外,也可任选包含其他添加剂。作为上述其他添加剂,可列举出增塑剂、气泡调节剂、阻燃剂、阻燃助剂、热射线辐射抑制剂、颜料、染料及抗静电剂等。

[0044] 作为增塑剂,可列举出沸点为200℃以上的高沸点增塑剂。作为这样的增塑剂,例如可列举出(a) 硬脂酸甘油三酯、棕榈酸甘油三酯、月桂酸甘油三酯、硬脂酸甘油二酯、硬脂酸单甘油酯等脂肪酸甘油酯、(b) 椰子油、棕榈油、棕榈核油等植物油、(c) 己二酸二辛酯、癸二酸二丁酯等脂肪族酯、及(d) 液体石蜡、环己烷等有机烃等。发泡性树脂颗粒大量包含这

些作为增塑剂举出的物质时,发泡性树脂颗粒可以提供的发泡成型体的耐热性有恶化的倾向。因此,本发泡性树脂颗粒中的增塑剂的含量可以适当设定而使得该发泡性树脂颗粒可以提供的发泡成型体具有期望的耐热性。

[0045] 为了调节发泡性树脂颗粒可以提供的发泡成型体的气泡直径,本发泡性树脂颗粒也可包含气泡调节剂。作为上述气泡调节剂,可列举出(a)亚甲基双硬脂酸酰胺、亚乙基双硬脂酸酰胺等脂肪族双酰胺,及(b)聚乙烯蜡等。本发泡性树脂颗粒中的气泡调节剂的含量相对于发泡性树脂颗粒100重量份优选为不足0.1重量份。基于上述构成,发泡性树脂颗粒可以提供的发泡成型体中,不会发生由气泡的微细化引起的耐热性的恶化及VOC散发量的增加等。

[0046] 为了使发泡性树脂颗粒可以提供的发泡成型体获得阻燃性,本发泡性树脂颗粒也可包含阻燃剂。作为上述阻燃剂,优选溴系阻燃剂。作为溴系阻燃剂,可列举出2,2-双[4'-(2'',3''-二溴-2''-甲基丙氧基)-3',5'-二溴苯基]-丙烷、六溴环十二烷、四溴环辛烷、溴化聚苯乙烯、及溴化丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物等。从发泡性树脂颗粒可以提供的发泡成型体容易获得阻燃性的观点出发,本发泡性树脂颗粒优选包含2,2-双[4'-(2'',3''-二溴-2''-甲基丙氧基)-3',5'-二溴苯基]-丙烷作为阻燃剂。需要说明的是,2,2-双[4'-(2'',3''-二溴-2''-甲基丙氧基)-3',5'-二溴苯基]-丙烷也被称作四溴双酚A-双(2,3-二溴-2-甲基丙基)醚。

[0047] 本发泡性树脂颗粒中阻燃剂的含量相对于发泡性树脂颗粒100重量份优选为1.5重量份以上且3.0重量份以下,更优选为1.8重量份以上且2.5重量份以下。发泡性树脂颗粒中的阻燃剂的含量相对于发泡性树脂颗粒100重量份(a)为1.5重量份以上时,发泡性树脂颗粒可以提供的发泡成型体能够得到充分的阻燃性能,(b)为3.0重量份以下时,发泡性树脂颗粒的VOC含量少、且成型性优异。

[0048] 本发泡性树脂颗粒包含阻燃剂时,发泡性树脂颗粒优选还包含阻燃助剂。作为上述阻燃助剂,可以使用过氧化物等自由基产生剂。作为这样的自由基产生剂,可列举出二枯基过氧化物、过氧化苯甲酸叔丁酯、2,3-二甲基-2,3-二苯基丁烷、及3,4-二烷基-3,4-二苯基己烷等。从对聚合反应的影响小、且可以提供具有良好的阻燃性能的发泡成型体的方面出发,对于本发泡性树脂颗粒而言,作为阻燃助剂,更优选包含10小时半衰期温度为130℃以上且150℃以下的过氧化物,特别优选包含二枯基过氧化物。

[0049] 本发泡性树脂颗粒中的阻燃助剂的含量相对于发泡性树脂颗粒100重量份优选为0.3重量份以上且1.5重量份以下。发泡性树脂颗粒中的阻燃剂的含量相对于发泡性树脂颗粒100重量份(a)为0.3重量份以上时,发泡性树脂颗粒可以提供的发泡成型体具有充分的阻燃性能,(b)为1.5重量份以下时,发泡性树脂颗粒可以提供的发泡成型体具有充分的耐热性。

[0050] 本发泡性树脂颗粒中的苯乙烯的含量优选低于20ppm,并且乙基苯的含量优选为130ppm以下。本发泡性树脂颗粒中的苯乙烯的含量更优选为10ppm以下,进一步优选为5ppm以下。特别优选为0ppm以下。0ppm表示在气相色谱中的检测限以下。本发泡性树脂颗粒中的乙基苯的含量更优选为100ppm以下,进一步优选为70ppm以下。根据上述构成,能够降低发泡性树脂颗粒可以提供的发泡成型体向环境中释放的VOC散发量,其结果,可以抑制对人体的不良影响。此处,发泡性树脂颗粒中的苯乙烯的含量是指发泡性树脂颗粒中的苯乙烯单

体的含量,发泡性树脂颗粒中的乙基苯的含量是指发泡性树脂颗粒中的乙基苯单体的含量。作为发泡性树脂颗粒中的苯乙烯及乙基苯的含量(即VOC含量)的测定方法,例如可列举出使用气相色谱法测定的方法。具体的方法在后述的实施例中说明。

[0051] 本发泡性树脂颗粒的基材树脂的重均分子量优选为15万以上且22万以下,更优选为17万以上且20万以下。基材树脂的重均分子量(a)为15万以上时,发泡性树脂颗粒可以提供的发泡成型体具有充分的强度、阻燃性、及耐热性,(b)为22万以下时,具有充分的发泡力,发泡性树脂颗粒的成型性良好。作为基材树脂的重均分子量的测定方法,例如可列举出利用凝胶渗透色谱法测定的方法。

[0052] 本发泡性树脂颗粒的重均分子量优选为15万以上且22万以下,更优选为17万以上且20万以下。发泡性树脂颗粒的重均分子量(a)为15万以上时,所得发泡性树脂颗粒可以提供的发泡成型体具有充分的强度、阻燃性、及耐热性,(b)为22万以下时,具有充分的发泡力,发泡性树脂颗粒的成型性变良好。作为发泡性树脂颗粒的重均分子量的测定方法,例如可列举出利用凝胶渗透色谱法测定的方法。

[0053] (发泡性树脂颗粒的TH/TQ比)

[0054] 对本发泡性树脂颗粒的TH/TQ比进行说明。使用凝胶渗透色谱法对发泡性树脂颗粒进行GPC测定,得到GPC测定图。此处,GPC测定图为分子量与微分分布值的关系图,以横轴为分子量、纵轴为微分分布值的图表形式得到。需要说明的是,此处,横轴以对数(Log)形式示出。将发泡性树脂颗粒的GPC测定图的一个例子示于图1。

[0055] 图1为示出发泡性树脂颗粒的GPC测定图的一个例子的图。将GPC测定图的GPC曲线上的积分分布值的最高点设为峰顶,如图1所示记为点P。接着,通过点P(峰顶)引出与图表的横轴垂直的线 L_1 。线 L_1 与GPC曲线的交点为点P,线 L_1 与图表的横轴的交点记为点S。对于线段PS,将从点P起到线段PS的2/3的长度处的点记为点T。即,线段ST的长度为线段PT的长度的2倍的长度。接着,通过点T引出与图表的横轴平行的线 L_2 。线 L_2 与GPC曲线的2个交点之中,将比线 L_1 更左侧(低分子量侧)的交点记为点Q,将比线 L_1 更右侧(高分子量侧)的交点记为点H。将线段TQ的长度相对于线段TH的长度之比记为TH/TQ比。TH/TQ比越大,表示发泡性树脂颗粒的高分子量的成分越多。在发泡性树脂颗粒的制造中,基材树脂的组成没有变化、且发泡剂不会对TH/TQ比产生影响,因此发泡性树脂颗粒的TH/TQ比也可以说是基材树脂的TH/TQ比。即,对作为发泡性树脂颗粒的原料的基材树脂进行解析而得到的TH/TQ比可以视为该发泡性树脂颗粒的TH/TQ比。需要说明的是,关于使用凝胶渗透色谱法的发泡性树脂颗粒的GPC测定的条件等,在下述实施例中进行详细叙述。

[0056] 发泡性树脂颗粒的TH/TQ比可以为不足1.20、可以为1.19以下,可以为1.18以下,可以为1.17以下,可以为1.16以下,可以为1.15以下,可以为1.14以下,可以为1.13以下,可以为1.12以下,可以为1.11以下,可以为1.10以下,可以低于1.10。发泡性树脂颗粒的TH/TQ比降低是在发泡性树脂颗粒的制造中的共聚工序(基材树脂的制备工序)中使用10小时半衰期温度为74℃以上且94℃以下的聚合引发剂(X)时所表现的特征。换言之,使用包含10小时半衰期温度为74℃以上且94℃以下的聚合引发剂(X)的聚合引发剂而制造的发泡性树脂颗粒可以具有上述的范围内的TH/TQ比。即,后述的<发泡性树脂颗粒的制造方法>一项记载的制造方法制造的发泡性树脂颗粒可以具有上述的范围内的TH/TQ比。另外,后述的聚合引发剂(X)中,与使用过氧化苯甲酰(别名;过氧化二苯甲酰)、过氧化二甲苯和过氧化二甲苯

苯甲酰等作为聚合引发剂(X)的情况,与使用过氧化六氢对苯二甲酸二叔丁酯作为聚合引发剂(X)的情况相比,可以得到具有更低的TH/TQ比的发泡性树脂颗粒。也可以说包含含有丙烯腈单元作为结构单元的基材树脂、且TH/TQ比低于1.20的发泡性树脂颗粒有VOC含量少的倾向。另外,也可以说包含含有丙烯腈单元作为结构单元的基材树脂、且TH/TQ比低于1.20的发泡性树脂颗粒有可以提供VOC散发量少的成型体的倾向。另外,TH/TQ比低于1.20的发泡性树脂颗粒还具有容易高倍化、即容易发泡的优点。

[0057] 发泡性树脂颗粒的TH/TQ比优选0.90以上,更优选1.00以上。TH/TQ比为0.90以上的发泡性树脂颗粒具有可以提供耐热性优异的发泡成型体的优点。

[0058] 在发泡性树脂颗粒的制造中,基材树脂的组成不发生变化。另外,使用发泡性树脂颗粒制造的发泡颗粒中,该发泡性树脂颗粒的结构发生变化,但发泡性树脂颗粒的组成不发生变化。另外,利用使用发泡性树脂颗粒制造的发泡颗粒所制造的发泡成型体中,该发泡颗粒的结构发生变化,但发泡颗粒的组成不发生变化。因此,对发泡性树脂颗粒、发泡颗粒、或发泡成型体进行分析而得到的结构单元的种类及各结构单元的含量、以及重均分子量可以分别视作:作为这些原料的基材树脂中包含的结构单元的种类及各结构单元的含量、以及基材树脂的重均分子量。另外,对发泡颗粒或发泡成型体进行解析而得到的TH/TQ比可以视作作为这些原料的发泡性树脂颗粒的TH/TQ比。

[0059] 发泡性树脂颗粒、发泡颗粒或发泡成型体的重均分子量可以通过使用凝胶渗透色谱法对发泡性树脂颗粒、发泡颗粒或发泡成型体进行测定而得到。基材树脂、发泡颗粒或发泡成型体的TH/TQ比可以对基材树脂、发泡颗粒或发泡成型体使用凝胶渗透色谱法进行GPC测定而得到GPC测定图,除此以外也可以利用与发泡性树脂颗粒的TH/TQ比同样的方法算出。

[0060] <发泡性树脂颗粒的制造方法>

[0061] 本发明的一实施方式的发泡性树脂颗粒的制造方法包括如下工序:使包含苯乙烯单体和丙烯腈单体的单体共聚的共聚工序;及使发泡剂浸渗于得到的共聚物中的发泡剂浸渗工序,前述共聚工序包括聚合温度不同的连续的第1聚合工序和第2聚合工序。

[0062] 本说明书中,有时也将“本发明的一个实施方式所述的发泡性树脂颗粒的制造方法”简称为“本制造方法”。即,“本制造方法”这一术语是指本发明中的发泡性树脂颗粒的制造方法的一个实施方式。需要说明的是,本制造方法中的“共聚物”相当于<发泡性树脂颗粒>一项中说明的发泡性树脂颗粒所包含的“基材树脂”。

[0063] 以下,对本制造方法涉及的各工序进行说明,但除以下详细说明的事项以外,还适当援用<发泡性树脂颗粒>一项的记载。另外,本发泡性树脂颗粒、即<发泡性树脂颗粒>一项中说明的发泡性树脂颗粒优选通过本制造方法制造,也可通过本制造方法以外的方法制造。即,本发泡性树脂颗粒的制造方法并不限于以下说明的本制造方法的方式。

[0064] 苯乙烯单体可包含少量其制造过程中使用的乙基苯单体。对于本制造方法使用的苯乙烯单体而言,苯乙烯单体中的乙基苯单体的含量越少则越优选,例如,优选为130ppm以下,更优选为100ppm以下,进一步优选为85ppm以下,特别优选为70ppm以下。通过使用乙基苯单体含量少的苯乙烯单体,从而使利用本制造方法而得到的发泡性树脂颗粒具有可以提供乙基苯的散发量更少的发泡成型体的优点。

[0065] 本制造方法具有的共聚工序中,并不特别限定使包含苯乙烯单体及丙烯腈单体的

单体进行共聚的方法,可以使用以往公知的聚合方法。共聚工序优选在水性悬浮液中进行聚合的悬浮聚合法。

[0066] 本说明书中,“水性悬浮液”是指使用搅拌机等,使树脂颗粒、发泡性树脂颗粒和/或单体液滴分散在水或水溶液中的状态的液体(水溶液)。水性悬浮液中,也可溶解有表面活性剂及单体,或者与单体一同分散有不溶于水的分散剂、聚合引发剂、交联剂、增塑剂、气泡调节剂、阻燃剂、及阻燃助剂等。需要说明的是,共聚工序中使用的聚合引发剂、交联剂、链转移剂及聚合调节剂构成得到的共聚物的一部分。

[0067] 共聚工序中,水性悬浮液中的树脂与水的重量比以得到的共聚物的重量/水的重量之比计,优选为1.0/0.6~1.0/3.0。

[0068] 作为共聚工序中可以使用的分散剂,例如可列举出(a)磷酸三钙、焦磷酸镁、羟基磷灰石、高岭土等水难溶性无机盐、及(b)聚乙烯醇、甲基纤维素、聚丙烯酰胺、聚乙烯吡咯烷酮等水溶性高分子等。使用水难溶性无机盐作为分散剂时,为了增加分散稳定性,优选并用 α -烯烴磺酸钠、十二烷基苯磺酸钠等阴离子系表面活性剂与水难溶性无机盐。根据需要,这些分散剂可以在共聚工序的任意时刻进一步追加于水性悬浮液中。

[0069] 分散剂的用量依赖于分散剂的种类。将水难溶性无机盐用作分散剂时,分散剂的用量相对于水100重量份优选为0.1重量份以上且1.5重量份以下。将水溶性高分子用作分散剂时,分散剂优选以在水性悬浮液中成为30ppm以上且100ppm以下的方式使用。另外,并用水难溶性无机盐与阴离子系表面活性剂时,阴离子系表面活性剂优选以在水性悬浮液中成为30ppm以上且100ppm以下的方式使用。

[0070] 本制造方法的共聚工序中,还可进一步使用链转移剂及聚合调节剂。作为链转移剂,可列举出正辛硫醇、正十二烷基硫醇、叔十二烷基硫醇等硫醇系的化合物。作为聚合调节剂,可列举出 α -甲基苯乙烯二聚体。 α -甲基苯乙烯二聚体也有助于共聚物的重均分子量的调节,因此也可以说是链转移剂。链转移剂主要发挥用于调节共聚物的重均分子量的功能。聚合调节剂主要发挥用于调节聚合速度的功能。

[0071] 共聚工序中,优选使用 α -甲基苯乙烯二聚体作为链转移剂。基于上述构成,(a)容易调节聚合速度、及共聚物的重均分子量,且(b)发泡性树脂颗粒可以提供的发泡成型体难以产生臭气。

[0072] 作为链转移剂和聚合调节剂的用量,从易于调节(a)聚合速度和(b)共聚物的重均分子量的方面出发,相对于单体100重量份优选为0.6重量份以上,更优选为1.4重量份以上。

[0073] 作为聚合引发剂,期望的是在第1聚合工序中主要使用聚合引发剂(X)的聚合引发剂,且在第2聚合工序中主要使用聚合引发剂(Y)。

[0074] 第1聚合工序只要聚合温度与第2聚合工序不同,则聚合温度及聚合时间等构成就没有特别限制。第1聚合工序的聚合温度例如为85℃~95℃,第1聚合工序的聚合时间例如为4小时~7小时。

[0075] 第1聚合工序的聚合温度优选87℃~93℃,更优选88℃~92℃,特别优选89℃~91℃。根据该构成,具有能够容易得到(a)D2230/D1600为0.80以上的发泡性树脂颗粒、即VOC含量(发散量)少的发泡性树脂颗粒的优点。另外,根据该构成,能够将聚合引发剂(例如聚合引发剂(X))的分解量调节至最适的范围内。由此,由于容易调节(a)聚合速度(反应速

度),因此能够容易得到聚合稳定性改善、且(b)适合的分子量范围的发泡性树脂颗粒。

[0076] 第1聚合工序的聚合时间优选4.5小时~6.5小时,特别优选5小时~6小时。根据该构成,具有能够兼顾生产率和聚合稳定性的优点。

[0077] 第1聚合工序中,优选使用10小时半衰期温度为74℃以上且94℃以下的、聚合引发剂(X)的聚合引发剂。

[0078] 第1聚合工序中,优选:(a)使用10小时半衰期温度为74℃以上且94℃以下的聚合引发剂(X),且(b)以85℃以上且95℃以下的聚合温度进行聚合反应。基于上述构成,可以适宜地控制聚合反应。

[0079] 作为第1聚合工序中的聚合引发剂(X),可列举出:过氧化苯甲酰、过氧化月桂酰、过氧化六氢对苯二甲酸二叔丁酯等有机过氧化物、和(b)偶氮二异丁腈、偶氮二异丁戊腈等偶氮化合物等。作为聚合引发剂(X),在这些聚合引发剂中,从能够赋予阻气性的丙烯腈变得容易反应的方面出发,特别优选使用过氧化苯甲酰。

[0080] 上述的聚合引发剂(X)可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0081] 作为聚合引发剂(X),更优选仅使用10小时半衰期温度为74℃以上且低于90℃的聚合引发剂。即,第1聚合工序中,作为(a)聚合引发剂(X),更优选仅使用10小时半衰期温度为74℃以上且低于90℃的聚合引发剂,作为(b)(b-1)聚合引发剂(X),进一步优选:仅使用10小时半衰期温度为74℃以上且低于90℃的聚合引发剂,且在(b-2)85℃以上且95℃以下的聚合温度下进行聚合反应。根据上述构成,第1聚合工序中使用的聚合引发剂(X)主要在第1聚合工序中分解,因此能够进一步适宜地控制聚合反应。

[0082] 第1聚合工序中,使用聚合引发剂(X)的聚合引发剂,且聚合引发剂(X)的聚合引发剂的用量相对于单体100重量份优选为0.08重量份以上且0.25重量份以下,更优选为0.15重量份且0.20重量份以下。在第1聚合工序中,聚合引发剂(X)的用量相对于单体100重量份(a)为0.08重量份以上时,具有聚合充分进行的优点,(b)为0.25重量份以下时,聚合反应不会快速地进行,聚合的控制变容易。需要说明的是,重量引发剂(X)的用量若为0.15重量份且0.20重量份以下,则得到的发泡性树脂颗粒的重均分子量为17万以上且低于20万,可以得到品质良好的发泡性树脂颗粒。

[0083] 本制造方法中,通过对聚合引发剂、链转移剂及第1聚合工序的聚合条件进行各种各样的组合,可以调节共聚物的重均分子量。

[0084] 第2聚合工序在单体的聚合转化率到达85%后的任意时刻,与第1聚合连续地进行。

[0085] 此处,如下计算出单体的聚合转化率:

[0086] 单体的聚合转化率(%) = (供于水性悬浮液的单体的量 - 残留于水性悬浮液中的单体的量) / 供于水性悬浮液的单体的量 × 100

[0087] 上述“供于水性悬浮液的单体的量 - 残留于水性悬浮液中的单体的量”换言之可以说是共聚物中作为结构单元包含的单体的量。另外,“残留于水性悬浮液中的单体的量”例如可以通过如下方式进行测定:通过滤纸等过滤水性悬浮液,将滤纸上得到的残渣(可以包含单体)供于气相色谱,从而测定。

[0088] 第2聚合工序的聚合温度与第1聚合工序的聚合温度不同,第2聚合工序的聚合温度优选110~120℃。第2聚合工序的聚合温度(a)不足110℃时,无法降低得到的发泡性树脂

颗粒中的VOC含量(特别是苯乙烯含量), (b) 超过120°C时, 共聚工序中使用的聚合机的内压变高, 因此需要高耐压性, 结果导致需要重型的聚合机。第2聚合工序的聚合温度优选比第1聚合工序的聚合温度高。基于上述构成, 能够降低得到的发泡性树脂颗粒中的VOC含量。

[0089] 第2聚合工序的聚合时间优选3~13小时, 更优选4~11小时, 进一步优选5~9小时, 特别优选6~8小时。第2聚合工序的聚合时间(a) 低于3小时时, 无法降低得到的发泡性树脂颗粒中的VOC含量(特别苯乙烯含量), (b) 超过8小时时, 阻燃助剂(例如二枯基过氧化物)的分解量变多, 因此在发泡成型体的燃烧时, 阻燃助剂的效果无法充分地显现, 其结果, 阻燃性有恶化的倾向。

[0090] 第2聚合工序的聚合温度优选111°C~119°C, 更优选112°C~118°C, 进一步优选113°C~117°C, 特别优选114°C~116°C。根据该构成, 具有为所使用的聚合机的聚合机内部压力的上限以下、且能够有效地降低VOC的优点。

[0091] 第2聚合工序的聚合时间优选4小时~11小时, 更优选5小时~9小时, 特别优选6小时~8小时。根据该构成, 具有维持阻燃性等品质的同时能够降低VOC的优点。

[0092] 第2聚合工序中, 优选使用10小时半衰期温度为90°C以上且100°C以下的聚合引发剂(Y), 更优选主要使用10小时半衰期温度为90°C以上且100°C以下的聚合引发剂(Y)。

[0093] 作为聚合引发剂(Y), 可列举出: 叔丁基过氧化异丙基单碳酸酯、叔丁基过氧-2-乙基己基单碳酸酯、叔戊基过氧化异丙基单碳酸酯、叔戊基过氧-2-乙基己酯单碳酸酯和1,1-双(叔丁基过氧)环己烷等。这些聚合引发剂(Y)可以单独使用1种, 也可以组合使用2种以上。聚合引发剂(Y)可以适宜地用于第2聚合工序。

[0094] 需要说明的是, 1,1-双(叔丁基过氧)环己烷分两个阶段发生裂解。裂解前的1,1-双(叔丁基过氧)环己烷在发生第一阶段裂解时的10小时半衰期温度为90°C。在第一阶段裂解后产生的中间产物发生第二阶段裂解时的10小时半衰期温度比第一阶段的10小时半衰期温度高5°C左右, 成为95°C以上。作为1,1-双(叔丁基过氧)环己烷, 在第二阶段裂解后产生的最终产物主要在第2聚合工序中发挥作用。因此, 本说明书中, 1,1-双(叔丁基过氧)环己烷被视为聚合引发剂(Y), 而不视为聚合引发剂(X)。

[0095] 作为聚合引发剂(Y), 从促进残留于发泡性树脂颗粒中或水性悬浮液中的苯乙烯与丙烯腈的反应的方面出发, 特别优选叔丁基过氧-2-乙基己基单碳酸酯和叔戊基过氧-2-乙基己酯单碳酸酯。

[0096] 第2聚合工序中的聚合引发剂(Y)的用量相对于单体100重量份优选为0.25重量份以上且0.90重量份以下, 更优选为0.28重量份以上且0.60重量份以下。若为该范围, 则残留于发泡性树脂颗粒中或水性悬浮液中的苯乙烯与丙烯腈变得容易反应, 有发泡性树脂颗粒的表层中的苯乙烯-丙烯腈共聚物的比例增加的倾向。

[0097] 第2聚合工序也可以兼作发泡剂浸渗工序而进行, 即, 也可以在发泡剂的存在下进行。

[0098] 发泡剂浸渗工序通过将发泡剂添加在水性悬浮液中而开始。具体的处理温度(也称作浸渗温度)及处理时间(也称作浸渗时间)并没有特别限制。

[0099] 发泡性树脂颗粒包含的基材树脂中的高分子链间的结合力的强度与发泡性树脂颗粒的制造中的发泡剂对共聚物的浸渗效率有反比的关系性。本制造方法可以提供包含高分子链间的结合力强的基材树脂的发泡性树脂颗粒。因此, 从使共聚物充分浸渗发泡剂的

观点出发,本制造方法的发泡剂浸渗工序中,浸渗温度优选为110℃~120℃,更优选111℃~119℃,进一步优选112℃~118℃,特别优选114℃~116℃。从使发泡剂充分地浸渗于共聚物中的观点出发,本制造方法中的发泡剂浸渗工序中,浸渗时间优选为3小时~13小时,更优选4小时~11小时,进一步优选5小时~9小时,特别优选6小时~8小时。需要说明的是,在第2聚合工序兼作为发泡剂浸渗工序进行时,即一起进行第2聚合工序和发泡剂浸渗工序时,第2聚合工序的聚合温度可以说是发泡剂浸渗工序的浸渗温度,第2聚合工序的聚合时间可以说是发泡剂浸渗工序的浸渗时间。

[0100] 本制造方法优选还包括对发泡性树脂颗粒进行干燥处理的干燥工序。发泡性树脂颗粒以分散在水性悬浮液中的状态得到。因此,本制造方法包括干燥工序时,可以将得到的发泡性树脂颗粒适宜地利用于发泡颗粒的制造等。

[0101] 干燥工序中,对发泡性树脂颗粒进行干燥处理的方法并没有特别限制,例如,可以使用槽型或圆筒型搅拌干燥器、箱型或带型的通气干燥器、流化床干燥器等。

[0102] 干燥工序中的干燥处理优选在发泡性树脂颗粒的发泡温度以下的温度下实施,从生产率的观点出发,更优选在30℃~55℃下实施。通过调节实施干燥处理的温度(也称作处理温度),可以调节得到的发泡性树脂颗粒的含水量。干燥工序中的干燥处理温度(a)为30℃以上时,含水量不会变得过多,因此在发泡性树脂颗粒可以提供的发泡颗粒中抑制气泡的微细化、能够减少VOC发散量,(b)为55℃以下时,含水量不会变得过少,因此无需担心发泡性树脂颗粒可以提供的发泡成型体的阻燃性恶化。

[0103] 聚合引发剂(X)优选至少包含过氧化苯甲酰。即,本发明的一实施方式的制造方法的进一步优选的方式为发泡性树脂颗粒的制造方法,其特征在于,所述方法包括如下工序:使包含苯乙烯单体和丙烯腈单体(单体混合物)共聚的共聚工序;及使发泡剂浸渗于得到的共聚物中的发泡剂浸渗工序,前述共聚工序包括聚合温度不同的连续的第1聚合工序和第2聚合工序,前述第1聚合工序中,使用包含10小时半衰期温度为74℃以上且94℃以下的聚合引发剂(X)的聚合引发剂,前述聚合引发剂(X)包含过氧化苯甲酰,前述发泡性树脂颗粒的TH/TQ比低于1.20。根据该构成,可以提供能提供VOC发散量少的发泡成型体、换言之生产率高的发泡成型体的发泡性树脂颗粒。

[0104] 第1聚合工序中的过氧化苯甲酰的用量相对于单体100重量份优选为0.08重量份以上且0.25重量份以下,更优选为0.15重量份且0.20重量份以下。根据该构成,可以提供能提供VOC发散量更少的发泡成型体、换言之生产率更高的发泡成型体的发泡性树脂颗粒。

[0105] <发泡成型体及其制造方法>

[0106] 发泡性树脂颗粒可以通过通常的发泡方法而成为发泡颗粒。作为具体的发泡方法,可列举出依次进行下述(1)~(3)的方法:(1)在具备搅拌机的容器内加入发泡性树脂颗粒,(2)利用水蒸气等热源加热发泡性树脂颗粒,由此(3)进行发泡至到达期望的发泡倍率,得到发泡颗粒。需要说明的是,有时也将发泡颗粒称作预发泡颗粒,因此,有时也将用于得到预发泡颗粒的发泡方法称作预发泡方法。

[0107] 本发明的一实施方式的发泡性树脂颗粒发泡而得到的发泡颗粒也是本发明的一实施方式。本发明的一实施方式的发泡颗粒可以提供VOC发散量少的发泡成型体、换言之生产率高的发泡成型体。

[0108] 本发明的一实施方式的发泡颗粒也可以是以下那样的构成。即,本发明的另一实

施方式的发泡颗粒为使发泡性树脂颗粒发泡而得到的发泡颗粒,前述发泡性树脂颗粒包含(a)包含苯乙烯单元和丙烯腈单元作为结构单元的基材树脂和(b)发泡剂,前述发泡颗粒的表面在红外吸收光谱下的波长 2230cm^{-1} 和波长 1600cm^{-1} 处的吸光度比 D_{2230}/D_{1600} 为0.80以上。

[0109] 本发明的一实施方式的发泡颗粒也可以是以下那样的构成。即,本发明的另一实施方式的发泡颗粒(a)包含作为结构单元的苯乙烯单元和丙烯腈单元,(b)该发泡颗粒的表面在红外吸收光谱下的波长 2230cm^{-1} 和波长 1600cm^{-1} 处的吸光度比 D_{2230}/D_{1600} 为0.80以上。

[0110] 发泡颗粒通过通常的模内成型方法进行成型,由此可以制成发泡成型体。作为具体的模内成型方法,可列举出将发泡颗粒填充于可封闭但不可密闭的模具内,利用水蒸气将发泡颗粒加热及熔接,由此制成发泡成型体的方法。

[0111] 本发明的一实施方式的发泡颗粒进行模内成型而成的发泡成型体也是本发明的一实施方式。本发明的一实施方式的发泡成型体具有VOC发散量少的优点。

[0112] 本发明的一实施方式的发泡成型体的苯乙烯的释放量优选为2ppm以下,并且乙基苯的释放量优选低于15ppm。此处,苯乙烯的释放量和乙基苯的释放量是:将0.025g的发泡成型体在 60°C 的条件下放置于容积20ml的容器内2小时时,在该容器内所释放出的释放量。苯乙烯和乙基苯的释放量表示放入了0.025g的发泡成型体的容积20ml的容器内的气体中的浓度(ppm)。本发明的一实施方式的发泡成型体中的苯乙烯的释放量优选为1.5ppm以下,更优选为1.0ppm以下,进一步优选为0.6ppm以下,特别优选为0.5ppm以下。本发明的一实施方式的发泡成型体中的乙基苯的释放量优选低于13ppm,更优选为10ppm以下,进一步优选为7ppm以下,特别优选为5ppm以下。

[0113] 本说明书中,“释放量”和“发散量”这一术语含义相同,可以相互置换。

[0114] 若本发明的一个实施方式所述的发泡成型体的苯乙烯的释放量、乙基苯的释放量为上述范围内,则将发泡成型体用作汽车内饰材料或建材用绝热材料时,具有无需担心病态建筑综合症(sick house syndrome)等对身体造成不良影响的优点。

[0115] 本说明书中,有时也将“本发明的一个实施方式所述的发泡成型体”简称为“本发泡成型体”。即,“本发泡成型体”这一术语是指本发明的发泡成型体的一个实施方式。

[0116] 本发泡成型体的氧指数优选为26%以上,更优选为27%以上,进一步优选为28%以上,特别优选为29%以上。基于上述构成,将发泡成型体用作汽车内饰材料或建材用绝热材料时,发泡成型体具有可以发挥充分的阻燃性能的优点。

[0117] 本发泡成型体优选耐热性优异。例如,将本发泡成型体用作保温材料、或作为汽车构件的暴露在日光下的部分的材料时,本发泡成型体优选在 90°C 以上使用时的变形小。具体而言,将发泡倍率40倍的发泡成型体在 90°C 的条件下放置168小时的情况下,放置前后的发泡成型体的尺寸变化率优选为0.4%以下,更优选为0.35%以下,进一步优选为0.3%以下,特别优选为0.25%以下。

[0118] 本发泡成型体的表层的平均气泡直径优选为 $50\mu\text{m}$ 以上且低于 $100\mu\text{m}$,进一步优选为 $60\sim 90\mu\text{m}$ 。平均气泡直径为 $50\mu\text{m}$ 以上时,(a)气孔膜具有充分的厚度,因此发泡成型体对温度的尺寸变化变小,(b)能够降低VOC及总VOC的释放量,且(c)气孔膜具有充分的厚度,因此气孔膜不会因模内成型时的加压蒸气而发生熔融,因此发泡成型体的表面性变良好。在

气孔膜薄的情况下,在90℃以上的环境中,有发泡成型体膨胀、发泡成型体的尺寸稳定性变差的情况。有时也将发泡成型体在高温环境下膨胀称作3次发泡。平均气泡直径为100μm以下时,发泡成型体的表面性良好。

[0119] 需要说明的是,本说明书中,“表层的平均气泡直径”是存在于发泡成型体的表层的切截面的一直线上的发泡颗粒的平均弦长。该平均弦长是使用投影了发泡成型体的切截面的照片并依据ASTM-D-2842-97进行测定而得到的值。对于该平均弦长,在投影了发泡成型体的切截面的照片中,任意选择10个存在于发泡成型体的表层的切截面的一直线上的发泡颗粒,测定上述发泡颗粒各自的弦长,作为其平均值。

[0120] 本发明的一实施方式如下以下那样的构成。

[0121] (X1) 一种发泡性树脂颗粒,其特征在于,包含基材树脂及发泡剂,所述基材树脂包含苯乙烯单元和丙烯腈单元作为结构单元,使前述发泡性树脂颗粒发泡而得到的发泡颗粒表面在红外吸收光谱下的波长 2230cm^{-1} 和波长 1600cm^{-1} 处的吸光度比D2230/D1600为0.80以上。

[0122] (X2) 根据(X1)所述发泡性树脂颗粒,其特征在于,前述发泡性树脂颗粒中的苯乙烯的含量低于20ppm,并且乙基苯的含量为130ppm以下。

[0123] (X3) 根据(X1)或(X2)所述发泡性树脂颗粒,其特征在于,重均分子量为15万以上且22万以下。

[0124] (X4) 根据(X1)~(X3)中任一项所述发泡性树脂颗粒,其特征在于,前述基材树脂中,(a)前述苯乙烯单元的含量为55重量份以上且80重量份以下,前述丙烯腈单元的含量为20重量份以上且45重量份以下,且(b)前述苯乙烯单元和丙烯腈单元的总计含量为100重量份。

[0125] (X5) 根据(X1)~(X4)中任一项所述发泡性树脂颗粒,其特征在于,TH/TQ比低于1.20。

[0126] (X6) 一种发泡颗粒,其是使(X1)~(X5)中任一项所述发泡性树脂颗粒发泡而得到的。

[0127] (X7) 一种发泡成型体,其是使(X6)所述发泡颗粒进行模内成型而成的。

[0128] (X8) 根据(X7)所述发泡成型体,其特征在于,表层的平均气泡直径为50μm以上且低于100μm。

[0129] (X9) 根据(X7)或(X8)所述发泡成型体,其特征在于,苯乙烯的发散量为2ppm以下,并且乙基苯的发散量低于15ppm。

[0130] (X10) 一种发泡性树脂颗粒的制造方法,其特征在于,其为发泡性树脂颗粒的制造方法,所述方法包括如下工序:使包含苯乙烯单体和丙烯腈单体的单体共聚的共聚工序;及使发泡剂浸渗于得到的共聚物中的发泡剂浸渗工序,前述共聚工序包括聚合温度不同的连续的第1聚合工序和第2聚合工序,前述第1聚合工序中,使用包含10小时半衰期温度为74℃以上且94℃以下的聚合引发剂(X)的聚合引发剂,前述聚合引发剂(X)包含过氧化苯甲酰,前述发泡性树脂颗粒的TH/TQ比低于1.20。

[0131] 本发明的一个实施方式也可以为如下的构成。

[0132] (Y1) 一种发泡性树脂颗粒,其特征在于,包含基材树脂及发泡剂,所述基材树脂包含苯乙烯单元和丙烯腈单元作为结构单元,使前述发泡性树脂颗粒发泡而得到的发泡颗粒

表面在红外吸收光谱下的波长 2230cm^{-1} 和波长 1600cm^{-1} 处的吸光度比D2230/D1600为0.8以上。

[0133] (Y2) 根据(Y1)所述的发泡性树脂颗粒,其特征在于,前述发泡性树脂颗粒中的苯乙烯的含量低于20ppm,并且乙基苯的含量为130ppm以下。

[0134] (Y3) 根据(Y1)或(Y2)所述的发泡性树脂颗粒,其特征在于,重均分子量为15万以上且22万以下。

[0135] (Y4) 一种发泡颗粒,其是使(Y1)~(Y3)中任一项所述的发泡性树脂颗粒发泡而得到的。

[0136] (Y5) 一种发泡成型体,其是使(Y4)所述的发泡颗粒进行模内成型而成的。

[0137] (Y6) 根据(Y5)所述的发泡成型体,其特征在于,表层的平均气泡直径为 $50\mu\text{m}$ 以上且低于 $100\mu\text{m}$ 。

[0138] (Y7) 根据(Y5)或(Y6)所述的发泡成型体,其特征在于,苯乙烯的发散量为2ppm以下,并且乙基苯的发散量低于15ppm。

[0139] 实施例

[0140] 以下列举实施例和比较例,但本发明不受这些限定。

[0141] 实施例和比较例中使用的聚合引发剂、阻燃剂、阻燃助剂和链转移剂如下。

[0142] 聚合引发剂(X):

[0143] 过氧化苯甲酰(NYPER BW(日油公司制造))(10小时半衰期温度 74°C);和

[0144] 过氧化六氢对苯二甲酸二叔丁酯(KAYAESTER HTP-65W(Kayaku Akzo Corporation制))(10小时半衰期温度 83°C);

[0145] 聚合引发剂(Y):

[0146] 叔丁基过氧-2-乙基己基单碳酸酯(PERBUTYL E(日本油脂株式会社制))(10小时半衰期温度 99°C);和

[0147] 1,1-双(叔丁基过氧)环己烷(Perhexa C(日本油脂株式会社制))(10小时半衰期温度 90°C)

[0148] 阻燃剂:

[0149] 四溴双酚A-双(2,3-二溴-2-甲基丙基)醚(PYROGUARD SR-130(第一工业制药株式会社制))。

[0150] 阻燃助剂:

[0151] 二枯基过氧化物(PERCUMYL D(日本油脂株式会社制))。

[0152] 链转移剂:

[0153] α -甲基苯乙烯二聚体(MSD(日本油脂株式会社制))。

[0154] 需要说明的是,对于实施例和比较例中的发泡性树脂颗粒的分子量、及发泡性树脂颗粒中的苯乙烯和乙基苯的含量、发泡性树脂颗粒的发泡性的评价,利用以下的方法进行测定。需要说明的是,“份”和“%”若没有特别声明则为重量基准,分别表示“重量份”和“%”。

[0155] (重均分子量测定法)

[0156] 将0.02g的发泡性树脂颗粒溶解于四氢呋喃20cc中,用凝胶浸透色谱(GPC)(东曹株式会社制HLC-8020、柱:TSKgel Super HZM-H、柱温: 40°C 、流速:0.35ml/1分钟)测定了重

均分子量 M_w 。重均分子量以标准聚苯乙烯的换算值的形式求出。将得到的结果以“ M_w (重均分子量)”的形式示于表1和2。

[0157] (发泡性树脂颗粒的TH/TQ比的计算方法)

[0158] 使0.02g得到的发泡性树脂颗粒溶解于20ml四氢呋喃(THF),得到试样。之后,关于得到的试样,使用凝胶渗透色谱,按以下的条件进行GPC测定,得到GPC测定图。

[0159] 测定装置:东曹株式会社制、高速GPC装置HLC-8220

[0160] 使用柱:东曹株式会社制、2根SuperHZM-H及2根SuperH-RC,总计4根柱温:40℃

[0161] 流动相:THF(四氢呋喃)

[0162] 流量:0.35ml/分钟

[0163] 注入量:10 μ l

[0164] 检测器:RI。

[0165] 针对得到的GPC测定图的GPC曲线,利用上述方法求出TH/TQ比。将得到的结果以“TH/TQ比”的形式示出表1和2。

[0166] (发泡树脂颗粒中的苯乙烯和乙基苯的含量的测定法)

[0167] 将发泡性树脂颗粒0.25g溶解于二氯甲烷20cc(与内部标准环戊醇一起)中,使用株式会社岛津制作所制气相色谱GC-2014(毛细管色谱柱:GL SCIENCES, INC.制Rtx-1,柱温条件:从50℃升温(升温速度3℃/分钟)至80℃后,从80℃升温(升温速度10℃/分钟)至180℃,载气:氦气),测定了发泡性树脂颗粒中包含的苯乙烯和乙基苯。使用测得的苯乙烯和乙基苯的标准曲线,由得到的结果,对发泡性树脂颗粒中的苯乙烯和乙基苯的含量进行定量。将得到的结果以“残留苯乙烯单体”和“乙基苯”的形式示于表1和2。

[0168] (发泡性树脂颗粒的发泡性的评价)

[0169] 将发泡性树脂颗粒放入100℃的蒸锅中加热5分钟,由此得到发泡颗粒。将10g得到的发泡颗粒放入1000cm³的量筒中,测定了发泡颗粒的体积(cm³)。利用以下的式子计算出体积倍率(cm³/g)。

[0170] 体积倍率(cm³/g) = 发泡颗粒的体积(cm³)/10g

[0171] 需要说明的是,在该评价中低于40倍时,即使在加压式预发泡机中进行预发泡,体积倍率也不会成为40倍以上,因此该评价结果是发泡性的指标。将得到的结果以“发泡性(40倍)”的形式示于表1和2。

[0172] ○(良好):50倍以上

[0173] △(合格):40倍以上

[0174] ×(不良):低于40倍。

[0175] 发泡颗粒的制造方法如下所述。

[0176] (发泡颗粒的制造)

[0177] 对发泡性树脂颗粒进行筛分而分取出粒径0.5~1.4mm的发泡性树脂颗粒。

[0178] 使用加压式预发泡机“大开工业制,BHP”,在吹入蒸气压0.09~0.10MPa的条件下将分取的发泡性树脂颗粒预发泡至体积倍率40倍,然后,将经预发泡的颗粒在常温下放置1天而得到体积倍率40倍的发泡颗粒。

[0179] 对于得到的发泡颗粒,利用以下的方法测定了粘连量。

[0180] (预发泡时的粘连量的测定法)

[0181] 粘连是在预发泡操作时发泡颗粒彼此结合而成的块。粘连量多时,在成型工序中发生填充不良,因此粘连量少者为宜。需要说明的是,粘连量的测定方法如下所述。

[0182] 通过发泡操作而使得到的发泡颗粒全部量通过网络间隔为1cm的金属丝网。测定残留于金属丝网上的块的重量,利用下式计算出粘连量。

[0183] 粘连量(%) = 块的重量/发泡颗粒总量的重量 × 100

[0184] 基于得到的粘连量按以下的基准判断了粘连性。将得到的结果以“粘连量”的形式示于表1和2。

[0185] ○ (良好): 低于0.05%

[0186] △ (合格): 低于0.01%且0.05%以上

[0187] × (不良): 0.1%以上。

[0188] <吸光度比的测定>

[0189] 对于得到的发泡性树脂颗粒的吸光度比,任意采集10个预发泡颗粒(发泡颗粒),针对每个预发泡颗粒(发泡倍率40倍)的表面,在以下的条件下进行ATR法红外光谱分析(ATR-FTIR分析),得到红外吸收光谱。

[0190] 装置: 在FTIR[株式会社岛津制作所制, FTIR-8400S]上连接1次反射型全反射(ATR)测定装置[PIKE公司制, MIRacle]

[0191] ATR棱镜(高折射率晶体种类): 硒化锌(ZnSe)

[0192] 入射角: 45°

[0193] 测定区域: 4000cm⁻¹~600cm⁻¹

[0194] 检测器: DLATGS

[0195] 潜入深度: 1.66

[0196] 反射次数: 1次

[0197] 分辨能力: 4cm⁻¹

[0198] 累积次数: 20次

[0199] 其它: 将在不与试样接触的情况下测得的红外线吸收光谱作为背景,实施了与测定光谱无关的处理。

[0200] 需要说明的是,ATR法中,根据试样与高折射率晶体的密合程度,通过测定而得到的红外线吸收光谱的强度发生变化,因此以1600cm⁻¹的吸光度为0.05~0.10的方式调节试样与高折射率晶体的密合程度进行测定。

[0201] 此处,测定预发泡颗粒的表面时,使颗粒表面直接密合于ATR棱镜来进行测定。

[0202] 基于如上得到的红外线吸收光谱,求出1600cm⁻¹的吸光度和2230cm⁻¹的吸光度的吸光度比(D2230/D1600)。本发明的一实施方式中,在任意的10个预发泡颗粒的表面,进行ATR-FTIR测定,排除最小吸光度比和最大吸光度比。此外,将残留8个吸光度比的算术平均值作为吸光度比。

[0203] 用于测定吸光度比的预发泡颗粒(发泡颗粒)是对后述的实施例和比较例中得到的发泡性树脂颗粒按照以下(1)~(3)的顺序进行处理而得到的:(1)将发泡性树脂颗粒投入加压式的发泡机中;(2)接着,以吹入蒸气压0.09MPa~0.10MPa向发泡机中吹入蒸气、且在0.01MPa~0.02MPa的范围内调整发泡机内的压力,从而将发泡机内的温度设为100℃~104℃,由此,使发泡颗粒发泡至倍率40倍;(3)接着,将得到的发泡颗粒在25℃下熟化12小

时~24小时,得到用于测定红外吸收光谱的发泡颗粒。

[0204] 发泡成型体的制造方法如下所述。

[0205] (发泡成型体的制造)

[0206] 对于在常温下放置1天后的体积倍率40倍的预发泡颗粒,使用成型机“DAISEN Co.,Ltd.制,KR-57”以吹入蒸气压0.05MPa、加热时间22秒进行模内成型,由此得到厚度20mm且长度400mm×高度350mm的平板状的发泡成型体。

[0207] 对于得到的发泡成型体,利用以下的方法评价了苯乙烯和乙基苯的发散量、表层的平均气泡直径和耐热性等。

[0208] (苯乙烯和乙基苯从发泡成型体中的发散量的测定法)

[0209] 从发泡成型体上切取样品片使其成为0.025g。将样品片放入容积20ml的耐压玻璃容器中,设置于岛津制作所HS-10(连接于GC-2014)中。将HS-10的保管条件设为60℃×2小时,采集此时所释放的苯乙烯和乙基苯。利用与发泡性树脂颗粒中的苯乙烯含量的测定方法同样的方法,测定了使用岛津制作所气相色谱GC-2014(毛细管色谱柱:GL SCIENCES, INC.制Rtx-1、柱温条件:从50℃升温(升温速度3℃/分钟)至70℃后,从70℃升温(升温速度10℃/分钟)至180℃,载气:氦气)所采集的各物质。使用测得的苯乙烯和乙基苯的标准曲线,基于得到的结果,对从发泡成型体中的苯乙烯和乙基苯的发散量进行定量。苯乙烯和乙基苯的发散量以放有样品片的耐压玻璃容器内的气体中的浓度(ppm)的形式示出。

[0210] (表层的平均气泡直径的测定)

[0211] 对于每个发泡成型体的发泡颗粒的平均弦长,依据ASTM-D-2842-97,使用投影了发泡成型体的切截面的照片进行测定。具体而言,在投影了发泡成型体的切截面的照片中,由存在于发泡成型体的表层的切截面的一直线上的发泡颗粒测定了平均弦长。需要说明的是,任意选择10个存在于发泡成型体表层的发泡颗粒,将上述发泡颗粒各自的弦长的平均值作为最终的数值(平均弦长)。本说明书中,将如此得到的平均弦长作为发泡成型体的表层的平均气泡直径。

[0212] (耐热性评价)

[0213] 如下所示,计算出(a)90℃下的发泡成型体的尺寸变化率,且仅观察(b)发泡成型体的表面的膨胀,由此评价了发泡成型体的耐热性。

[0214] 将成型体倍率40倍的发泡成型体在60℃下干燥24小时。然后,从发泡成型体上切取长度150、宽度150、厚度20(t)mm的样品片。对于样品片,通过分别对长度方向和宽度方向的尺寸各测定3处,求出初始的尺寸(D)。然后,将发泡成型体在90℃的干燥机内放置168小时,放置后进行同样的测定,求出90℃干燥后的尺寸(E)。利用下式求出尺寸变化率,将尺寸变化率的绝对值为0.4以下、即尺寸变化率-0.4%~0.4%记为合格。

[0215] 需要说明的是,尺寸变化率为正值时,表示初始(干燥前)的尺寸(D)比干燥后的尺寸(E)大,即发泡成型体收缩。另外,尺寸变化率为负值时,表示干燥后的尺寸(E)比初始的尺寸(D)大,即发泡成型体膨胀。

[0216] 尺寸变化率(%) = $(D - E) / (D) \times 100$

[0217] 尺寸变化率的绝对值为0.4以下:○(良好)

[0218] 尺寸变化率的绝对值超过0.4且为0.5以下:△(合格)

[0219] 尺寸变化率的绝对值超过0.5:×(不良)

[0220] (实施例1~10、比较例1~5)

[0221] 在带搅拌机的6L高压釜中投入水110重量份、磷酸三钙0.105重量份、 α -烯炔磺酸钠0.0075重量份、及表1记载的量的聚合引发剂、链转移剂、阻燃剂、及阻燃助剂,用真空泵脱气至表压成为0.06MPa。

[0222] 然后,开始进行基于搅拌机的原料的搅拌,将表1所述的量的苯乙烯单体、 α -甲基苯乙烯单体和丙烯腈单体投入高压釜中,进而进行30分钟这些原料的搅拌。然后,以表1所述的温度(第1聚合温度)和时间(第1聚合时间)实施了第一聚合(第1聚合工序)。将5重量份富正丁烷(正丁烷重量份/异丁烷重量份=70/30)投入高压釜内。接着,以表1所示的温度(第2聚合温度)和时间(第2聚合时间)进行第2聚合(第2聚合工序)。然后,将高压釜内的温度冷却至40℃,进行脱水,进而进行干燥,由此得到发泡性树脂颗粒。对于得到的发泡性树脂颗粒,进行上述各种测定和评价,将结果记载于表1和2。

[0223] 通过利用上述的方法对得到的发泡性树脂颗粒进行预发泡而得到发泡颗粒后,进而通过利用上述的方法进行模内成型,由此得到40倍的发泡成型体。

[0224] 对于得到的发泡颗粒和发泡成型体,进行上述各种测定和评价。将结果记载于表1和2。

[0225] [表1]

[0226]

(表1)

	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6	实施例7	实施例8	实施例9	实施例10
苯乙烯单体	80	75	70	65	60	75	75	75	75	71
α -甲基苯乙烯单体	0	0	0	0	0	0	0	0	0	5
丙烯酸单体	20	25	30	35	40	25	25	25	25	24
苯乙烯单体中的乙基苯量	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
聚合引发剂(X) (过氧化苯甲酰)	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.11	0.20	0.08	0.25	0.15
聚合引发剂(X) (过氧化六氢对苯二甲酸二叔丁酯)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
高温型聚合引发剂(Y) (叔丁基过氧-2-乙基己基单碳酸酯)	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29
高温型聚合引发剂(Y) (1,1-双(叔丁基过氧)环己烷)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
阻燃剂(SR-130)	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
阻燃剂(二枯基过氧化物)	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
链转移剂 MSD (甲基苯乙烯二聚体)	0.6	0.8	1.0	1.2	1.4	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
第1聚合温度	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90
第1聚合时间	5小时	5小时	5小时	5小时	5小时	6小时10分钟	4小时20分钟	9小时	3小时50分钟	5小时
发泡剂浸透温度(第2聚合温度)	114	114	114	114	114	114	114	114	114	114
发泡剂浸透时间(第2聚合时间)	8	8	8	8	8	8	8	8	8	4
Mw(重均分子量)	19.4	17.8	19.3	19.5	19.6	19.5	16.2	20.9	15.7	17.5
TH/TQ比	1.16	1.11	1.08	1.04	1.00	1.14	1.09	1.16	1.07	1.13
发泡性(40倍)	-	O	O	O	O	O	O	O	O	O
残留苯乙烯单体	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
乙基苯	98	97	98	98	97	98	97	97	98	98
2230cm ⁻¹ /1600cm ⁻¹ (IR分析结果)	0.80	1.29	1.71	2.05	2.38	1.20	1.30	1.20	1.33	1.23
粘度	-	O	O	O	O	O	O	O	O	O
苯乙烯释放量	2.00	0.55	0.32	0.21	0.16	0.60	0.52	1.00	0.60	0.78
乙基苯释放量	13	10	6	3	1.7	10	9	10	10	11
平均气泡直径	60	60	55	55	55	60	60	60	55	60
90°C耐热性	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O

高温型聚合引发剂：(叔丁基过氧-2-乙基己基单碳酸酯)；PERBUTYL E(日本油脂株式会社制)

链转移剂： α -甲基苯乙烯二聚体；MSD(日本油脂株式会社制)

阻燃剂：四溴双酚 A-双(2,3-二溴-2-甲基丙基)醚；PYROGUARD SR-130(第一工业制药株式会社制)

阻燃剂：二枯基过氧化物；PERBUTYL D(日本油脂株式会社制)

[0227]

[表2]

[0228]

(表2)

[0229]

		比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4	比较例 5	
苯乙烯单体	份	85	90	100	71	50	
α -甲基苯乙烯单体	份	0	0	0	5	30	
丙烯腈单体	份	15	10	0	24	20	
苯乙烯单体中的乙基苯量	ppm	100	100	100	100	100	
聚合引发剂(X) (过氧化苯甲酰)	份	0.15	0.15	0.06	—	—	
聚合引发剂(X) (过氧化六氢对苯二甲酸二叔丁酯)	份	—	—	—	0.30	0.30	
高温型聚合引发剂(Y) (叔丁基过氧-2-乙基己基单碳酸酯)	份	0.29	0.29	0.373	—	—	
高温型聚合引发剂(Y) (1,1-双(叔丁基过氧)环己烷)	份	—	—	—	0.20	0.20	
阻燃剂量 (SR-130)	份	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	
阻燃助剂 (二枯基过氧化物)	份	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	
链转移剂 MSD (乙基苯乙烯二聚体)	份	0.4	0.2	0.8	0.8	0.2	
第1聚合温度	°C	90	90	90	90	95	
第1聚合时间	时间	5小时	5小时	5小时	5小时	4小时50分钟	
发泡剂浸渗温度(第2聚合温度)	°C	114	114	120	114	110	
发泡剂浸渗时间(第2聚合时间)	时间	8	8	8	4	8	
发泡性 树脂 颗粒	Mw(重均分子量)	$\times 10^4$ (g/mol)	19.8	18.8	20.3	16.9	17.3
	TH/TQ比	—	1.20	1.24	1.08	1.31	1.23
	发泡性(40倍)	—	○	○	○	○	○
	残留苯乙烯单体	ppm	ND	ND	20	100	900
	乙基苯	ppm	98	99	97	97	98
发泡 颗粒	$2230\text{cm}^{-1}/1600\text{cm}^{-1}$ (IR分析结果)	—	0.54	0.25	0.00	0.72	0.60
	粘连量	—	○	○	○	○	○
发泡 成型体	苯乙烯释放量	ppm	3.60	4.00	15.00	21.00	187.00
	乙基苯释放量	ppm	16	21	30	15	12
	平均气泡直径	μm	100	105	100	55	10
	90°C耐热性	—	×	×	×	○	○

[0230] 高温型聚合引发剂:(叔丁基过氧-2-乙基己基单碳酸酯):PERBUTYL E(日本油脂株式会社制)

[0231] 链转移剂: α -甲基苯乙烯二聚体:MsD(日本油脂株式会社制)

[0232] 阻燃剂:四溴双酚A-双(2,3-二溴-2-甲基丙基)醚:PYROGUARD SR-130(第一工业制药株式会社制)

[0233] 阻燃助剂:二枯基过氧化物:PERBUTYL D(日本油脂株式会社制)

[0234] 产业上的可利用性

[0235] 根据本发明的一实施方式,可以提供VOC的含量少、能够抑制VOC的发散量的发泡

性树脂颗粒和预发泡颗粒(发泡颗粒)以及发泡成型体。因此,本发明的一实施方式能够适宜地用于汽车领域和建材领域中。

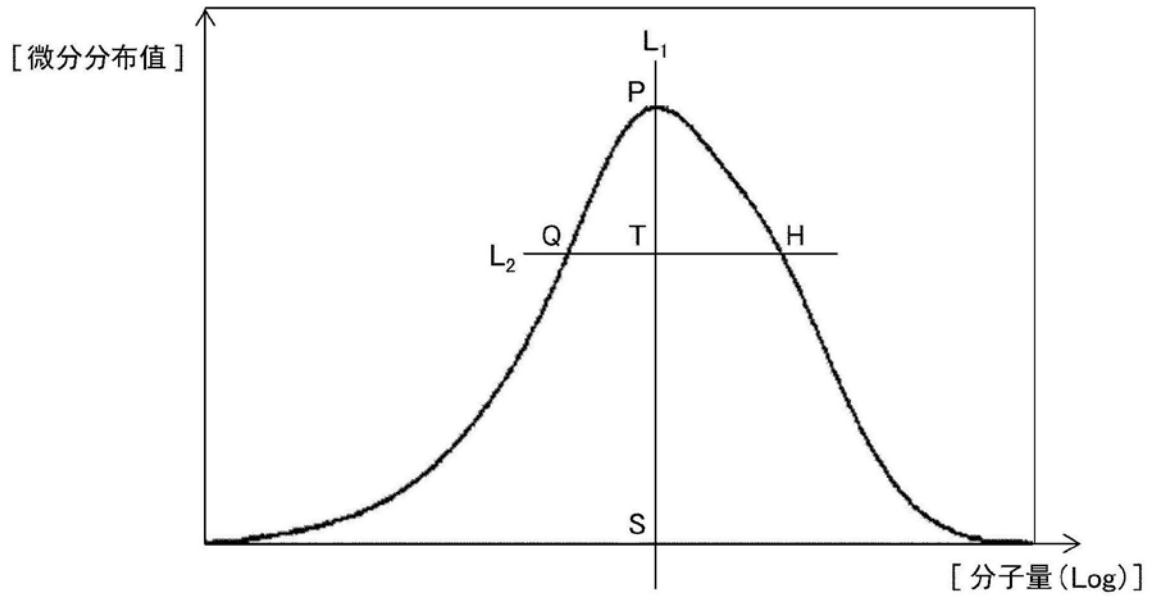


图1