

(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2016-164213

(P2016-164213A)

(43) 公開日 平成28年9月8日(2016.9.8)

(51) Int.Cl. F I テーマコード (参考)
C08J 9/16 (2006.01) C08J 9/16 CET 4F074

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 11 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2015-44520 (P2015-44520) (22) 出願日 平成27年3月6日 (2015.3.6)</p>	<p>(71) 出願人 000000941 株式会社カネカ 大阪府大阪市北区中之島二丁目3番18号 (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 (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 Fターム(参考) 4F074 AA33A AB01 AD05 AD08 AG10 BA37 BA38 BA95 CA34 CA38 CA49 DA18 DA22 DA32 DA35</p>
--	--

(54) 【発明の名称】 発泡性樹脂粒子とその製造方法

(57) 【要約】

【課題】本発明の目的は、フェニルアセチレン量を50ppm以上含有しているスチレン系単量体を用いて、難燃性、耐熱性、保温断熱性に優れ、揮発性有機化合物の含有量が少ない発泡成形体を提供することである。

【解決手段】フェニルアセチレン量が50ppm以上含有しているスチレン単量体60重量%以上75重量%以下、アクリロニトリル単量体21重量%以上27重量%以下、アルファメチルスチレン単量体3重量%以上15重量%以下からなる共重合体に、発泡剤を含んでなる発泡性樹脂粒子であって、発泡性樹脂粒子100重量部に対して、難燃剤を1.5重量部以上3.0重量部以下含有し、ポリスチレン換算の重量平均分子量が15万以上25万以下であることを特徴とする発泡性樹脂粒子。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

フェニルアセチレン量が 50 ppm 以上含有しているスチレン単量体 60 重量%以上 75 重量%以下、アクリロニトリル単量体 21 重量%以上 27 重量%以下、アルファメチルスチレン単量体 3 重量%以上 15 重量%以下からなる共重合体に、発泡剤を含んでなる発泡性樹脂粒子であって、発泡性樹脂粒子 100 重量部に対して、難燃剤を 1.5 重量部以上 3.0 重量部以下含有し、ポリスチレン換算の重量平均分子量が 15 万以上 25 万以下であることを特徴とする発泡性樹脂粒子。

【請求項 2】

難燃剤が、2,3-ジブromo-2-アルキルプロピル基を有する含臭素有機化合物であることを特徴とする請求項 1 記載の発泡性樹脂粒子。 10

【請求項 3】

2,3-ジブromo-2-アルキルプロピル基を有する含臭素有機化合物がテトラブromoビスフェノール-A-ビス(2,3-ジブromo-2-メチルプロピル)エーテルであることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の発泡性樹脂粒子。

【請求項 4】

残存スチレン単量体の含有量が 300 ppm 以下であることを特徴とする請求項 1 から 3 のいずれかに記載の発泡性樹脂粒子。

【請求項 5】

アルキルパーエステル系二官能性重合開始剤を 0.1 重量部以上 0.5 重量部以下使用し、連鎖移動剤 0.5 重量部以上 1.0 重量部以下の存在下、85 以上 94 以下で単量体を重合させ、単量体の転化率が 90%以上 99%以下に達した時点で、発泡剤を導入し、次いで、重合系の温度を 106 以上 120 以下で、発泡剤を含浸することを特徴とすることを特徴とする請求項 1 から 4 のいずれかに記載の発泡性樹脂粒子の製造方法。 20

【請求項 6】

アルキルパーエステル系二官能性重合開始剤が、ジ-t-ブチルパーオキシヘキサヒドロテレフタレート、連鎖移動剤が -メチルスチレンダイマーであることを特徴とする請求項 5 記載の発泡性樹脂粒子の製造方法。

【請求項 7】

請求項 1 から 6 のいずれかに記載の発泡性樹脂粒子を予備発泡してなることを特徴とする予備発泡粒子。 30

【請求項 8】

請求項 7 に記載の予備発泡粒子を型内成形してなることを特徴とする発泡成形体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、フェニルアセチレン量を 50 ppm 以上含有しているスチレン単量体を使用し、難燃性及び耐熱性に優れ、揮発性有機化合物の含有量が少ない発泡性樹脂粒子、製造方法、予備発泡粒子及び発泡成形体に関する。

【背景技術】

【0002】

発泡性樹脂粒子として発泡性ポリスチレン樹脂粒子が良く知られている。発泡性ポリスチレン樹脂粒子は型内発泡成形により容易に成形体を得ることができ、安価であることから一般的に広く利用されている。発泡性ポリスチレン樹脂粒子は軽量性、断熱性能に優れる反面、ポリスチレンの耐熱性が低いために、配管の保温材、屋根用断熱材、自動車部材、ソーラーシステム用保温材、給湯器保温材などの比較的高温下での長期使用において、寸法安定性に問題があった。

【0003】

上記課題を解決すべく、特許文献 1、特許文献 2 において、アルファメチルスチレンとスチレンを共重合した耐熱性スチレン系樹脂粒子が記載されている。この耐熱性スチレン 40

10

20

30

40

50

系樹脂粒子は耐熱性、難燃性に優れるものの、アルファメチルスチレンとスチレンの共重合では重合性の問題から残存スチレン系単量体を減らしづらく、高温での反応を実施する必要があった。

【0004】

特許文献3、4、5でスチレン/アクリロニトリル/アルファメチルスチレン系の耐熱性スチレン系樹脂粒子が紹介されている。この発明においては難燃性、耐熱性に優れ、残存スチレン系単量体も低減しているものの、難燃性を得るために難燃剤を大量に使用しており、残存モノマーの量と耐熱性が十分ではなかった。

【0005】

一方で、スチレン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では、残存スチレン量を低減させるために、低濃度フェニルアセチレン量であるスチレンを原料として使用しているのが実情である。フェニルアセチレン量を50ppm以上含有するスチレンを用いた発泡性樹脂粒子に関しての記載はないが、残存スチレン量を低減する方法が種々開示されている。

10

【0006】

例えば、特許文献6、特許文献7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。

20

【0007】

また、特許文献8においては残存スチレン量を300ppm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、極めて生産効率の悪い手段を用いて解決している。

【0008】

特許文献9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)パレートをを使用することで、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。

30

【0009】

特許文献10では、フェニルアセチレン含有量が200ppm以下のスチレンを用いて、塊状重合により、スチレン系樹脂粒子を製造する方法が開示されているが、水系懸濁重合で製造する発泡性スチレン系樹脂粒子とは使用分野が異なっている。

【先行技術文献】

40

【特許文献】

【0010】

【特許文献1】特開2012-77149号公報

【特許文献2】特許第5080226

【特許文献3】特開2007-246566号公報

【特許文献4】特開2003-335891号公報

【特許文献5】特開2001-181433号公報

【特許文献6】特開2002-356575号公報

【特許文献7】特開平10-17698号公報

【特許文献8】特開平11-106548号公報

50

【特許文献 9】特許第 3 5 9 7 1 0 9 号公報

【特許文献 10】特開平 5 - 2 2 2 1 2 5 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明の目的は、フェニルアセチレン量を 50 ppm 以上含有しているスチレン単量体を用いて、難燃性、耐熱性、保温断熱性に優れ、揮発性有機化合物の含有量が少ない発泡成形体を提供することである。

【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、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。

【0013】

(1) フェニルアセチレン量が 50 ppm 以上含有しているスチレン単量体 60 重量% 以上 75 重量% 以下、アクリロニトリル単量体 21 重量% 以上 27 重量% 以下、アルファメチルスチレン単量体 3 重量% 以上 15 重量% 以下からなる共重合体に、発泡剤を含んでなる発泡性樹脂粒子であって、発泡性樹脂粒子 100 重量部に対して、難燃剤を 1.5 重量部以上 3.0 重量部以下含有し、ポリスチレン換算の重量平均分子量が 15 万以上 25 万以下であることを特徴とする発泡性樹脂粒子。

【0014】

(2) 難燃剤が、2, 3 - ジブromo - 2 - アルキルプロピル基を有する含臭素有機化合物であることを特徴とする(1)記載の発泡性樹脂粒子。

【0015】

(3) 2, 3 - ジブromo - 2 - アルキルプロピル基を有する含臭素有機化合物がテトラブromoビスフェノール - A - ビス(2, 3 - ジブromo - 2 - メチルプロピル)エーテルであることを特徴とする(1)または(2)記載の発泡性樹脂粒子。

【0016】

(4) 残存スチレン単量体の含有量が 300 ppm 以下であることを特徴とする(1)から(3)のいずれかに記載の発泡性樹脂粒子。

【0017】

(5) アルキルパーエステル系二官能性重合開始剤を 0.1 重量部以上 0.5 重量部以下使用し、連鎖移動剤 0.5 重量部以上 1.0 重量部以下の存在下、85 以上 94 以下で単量体を重合させ、単量体の転化率が 90% 以上 99% 以下に達した時点で、発泡剤を導入し、次いで、重合系の温度を 106 以上 120 以下で、発泡剤を含浸することを特徴とする(1)から(4)のいずれかに記載の発泡性樹脂粒子の製造方法。

【0018】

(6) アルキルパーエステル系二官能性重合開始剤が、ジ - t - ブチルパーオキシヘキサヒドロテレフタレート、連鎖移動剤が - メチルスチレンダイマーであることを特徴とする(5)記載の発泡性樹脂粒子の製造方法。

【0019】

(7) (1) から(6) のいずれかに記載の発泡性樹脂粒子を予備発泡してなることを特徴とする予備発泡粒子。

【0020】

(8) (7) に記載の予備発泡粒子を型内成形してなることを特徴とする発泡成形体。

【発明の効果】

【0021】

本発明では、フェニルアセチレン量 50 ppm 以上のスチレン単量体を用い、特定の難燃剤、製造方法で製造した発泡性スチレン系樹脂粒子を用いれば、少ない難燃剤でも優れた難燃性能を有し、耐熱性、断熱保温性に優れ、揮発性有機化合物の含有量が少ない発泡

10

20

30

40

50

成形体を提供できる。

【発明を実施するための形態】

【0022】

以下、本発明の実施の形態をより詳細に説明する。

【0023】

本発明の発泡性樹脂粒子は、フェニルアセチレン量が50ppm以上含有しているスチレン単量体60重量%以上75重量%以下、アクリロニトリル単量体21重量%以上27重量%以下、アルファメチルスチレン単量体3重量%以上15重量%以下から選択された単量体を合計100重量%となるように共重合され、発泡剤を含んでなる発泡性樹脂粒子であって、発泡性樹脂粒子100重量部に対して臭素系難燃剤を1.5重量部以上3.0重量部以下含有し、ポリスチレン換算の重量平均分子量が15万以上25万以下であることを特徴とする。

10

【0024】

本発明に用いるスチレン単量体は、65重量%以上75重量%以下が好ましく、より好ましくは70重量%以上73重量%以下である。スチレン単量体成分が多いと耐熱性を得ることができず、少ないと成形性に劣る傾向がある。

【0025】

又、フェニルアセチレン量が50ppm未満含有するスチレン単量体を用いた場合、最終製品の発泡性樹脂粒子の残存スチレン量が少なくなるが、スチレン単量体の製造過程で、フェニルアセチレンを除去する工程があり、スチレン単量体自体のコストが高くなる。汎用スチレンと呼ばれるスチレン単量体のフェニルアセチレン量は、50~400ppmであり、本発明に用いるスチレン単量体は、フェニルアセチレンが50ppm以上含有するものである。

20

【0026】

アクリロニトリル単量体は好ましくは23重量%以上25重量%以下が好ましい。アクリロニトリル単量体が多いと成形性が悪化し、多すぎると重合安定性が悪化する。アクリロニトリルが少ないと耐熱性が悪化し残存スチレン系単量体も低減しづらい傾向がある。

【0027】

アルファメチルスチレン単量体は好ましくは4重量%以上10重量%以下であり、より好ましくは4重量部以上7重量部以下である。アルファメチルスチレン単量体が少ないと耐熱性を得ることができず、多いと難燃性が悪化し残存スチレン系単量体が残しやすい。

30

【0028】

本発明の発泡性樹脂粒子は、難燃性を得るために、難燃剤としては特に制限はないが、2,3-ジブromo-2-アルキルプロピル基を有する含臭素有機化合物であることが好ましい。難燃剤として臭素系有機化合物は1.5重量部以上3.0重量部以下含有されており、好ましくは1.8重量部以上2.5重量部以下である。臭素系難燃剤が少ないと十分な難燃性能を得ることができず、多いと残存モノマーが残りやすく成形性も悪化する。

【0029】

2,3-ジブromo-2-アルキルプロピル基を有する含臭素有機化合物としては、テトラブromo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、テトラブromoビスフェノールS-ビス(2,3-ジブromo-2-メチルプロピル)エーテル、テトラブromoビスフェノールF-ビス(2,3-ジブromo-2-メチルプロピル)エーテルなどがあげられ、中でも、テトラブromoビスフェノールA-ビス(2,3-ジブromo-2-メチルプロピル)エーテルが、難燃性を効率よく発現することから好ましい。

40

【0030】

難燃剤は難燃助剤を併用しても良く、難燃助剤としては過酸化物などのラジカル発生剤が用いられ、ジクミルパーオキシド、t-ブチルパーオキシベンゾエート、2,3-ジメチル-2,3-ジフェニルブタン、3,4-ジアルキル-3,4-ジフェニルヘキサンなどが挙げられ、なかでも重合への影響が小さく、かつ良好な難燃性能を得られるためには1時間半減期温度が130以上150以下の過酸化物が好ましく、ジクミルパーオ

50

キサイドが特に好ましい。難燃助剤の使用量は、発泡性樹脂粒子100重量部に対して0.3重量部以上1.5重量部以下含有することが好ましい。難燃助剤が少ないと難燃性能が悪化し、多いと耐熱性が悪化する傾向にある。

【0031】

本発明で使用される重合開始剤は、一般的には、主に樹脂を形成する為（重合工程）の重合開始剤と、残存スチレン量を低下させる為（発泡剤含浸工程）の重合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。

【0032】

主に樹脂を形成する（重合工程）為の重合開始剤としては、一般に熱可塑性重合体の製造に用いられるラジカル発生型重合開始剤を用いることができ、代表的なものとしては、例えば、過酸化ベンゾイル、ラウロイルパーオキサイド、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーピバレート、*t*-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、ジ-*t*-ブチルパーオキシヘキサヒドロテレフタレート、1,1-ジ(*t*-ブチルパーオキシ)3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、1,1-ジ(*t*-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン、ジ-*t*-ブチルパーオキシヘキサヒドロテレフタレートなどの有機過酸化物や、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などのアゾ化合物が挙げられる。これらの重合開始剤は、単独で使用してもよいし、2種以上を併用しても良い。中でも本発明の単量体組成においては10時間半減期温度が85

以上94以下の開始剤を用い、85以上95以下で一段階目の重合を行うことが重合反応を制御する上で好ましく、中でも、アルキルパーエステル系二官能性重合開始剤が重合速度と分子量の調整を行いやすいため好ましい。特に、ジ-*t*-ブチルパーオキシヘキサヒドロテレフタレート（10時間半減期温度83）の使用が好ましい。一段階目の重合に用いられる重合開始剤の使用量としては、0.1重量部以上、0.5重量部以下が好ましく、0.2重量部0.4重量部以下がより好ましい。重合開始剤の量が少ないと重合が十分に進行しない可能性があり、多すぎる場合には重合反応が急速に進み重合の制御が難しい可能性がある。

【0033】

又、残存スチレン量を低下させる（発泡剤含浸工程）ための重合開始剤としては、10時間半減期温度が90以上、100以下のものが好ましく、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（10時間半減期温度92）、1,1-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン（10時間半減期温度97）、*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（10時間半減期温度98.5）などが挙げられる。

【0034】

これらの開始剤は、0.1重量部以上0.5重量部以下が好ましく、より好ましくは0.15重量部以上0.3重量部以下である。重合開始剤の量が少ない場合は、残存スチレン系単量体が残りがやすく、多い場合には分子量の調整が難しくなる。

【0035】

本発明で使用される連鎖移動剤としては、*n*-オクチルメルカプタン、*n*-ドデシルメルカプタン、*t*-ドデシルメルカプタン等メルカプタン系の連鎖移動剤やアクリロニトリル-スチレン系樹脂の重合に一般的に用いられる-メチルスチレンダイマー等を重合調整剤として使用できる。使用量としては0.5重量部以上1.0重量部以下使用すると重合速度や分子量を調整しやすく、なかでも-メチルスチレンダイマーを用いると発泡体の臭気が発生せず好ましい。

【0036】

本発明の発泡性樹脂粒子は上記重合開始剤や連鎖移動剤と重合条件を組み合わせることで分子量を調整できる。重量平均分子量は15万以上25万以下、好ましくは17万以上22万以下である。重量平均分子量15万以下では得られる発泡成形体の強度や難燃性が

10

20

30

40

50

低くなる傾向にあり、25万以上では成形性が悪化する傾向にある。

【0037】

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、気泡調整剤等が使用できる。可塑剤としては、沸点200以上の高沸点可塑剤が挙げられ、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、ジオクチルアジペート、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るが、これらの使用により耐熱性が悪化する傾向にあるため、使用しないことが好ましい。

【0038】

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。

【0039】

本発明の発泡性樹脂粒子の製造方法は、水系懸濁液中で行う懸濁重合法で行われ、(1)重合工程、(2)発泡剤仕込工程、(3)発泡剤含浸工程、(4)冷却・乾燥工程を経て、製造される。

【0040】

(1)重合工程

所定量の水性懸濁媒体中に、樹脂形成をする二官能性重合開始剤、残存スチレン量を低下させる重合開始剤と共に、スチレン単量体、アクリロニトリル単量体、メチルスチレン単量体、連鎖移動剤、その他添加剤を添加し、所定の温度、好ましくは85以上94未満で一定時間重合し、スチレン系単量体の重合転化率が90%以上99%以下に達した時点で重合工程を完了させる。

【0041】

発泡性スチレン系樹脂粒子の水系懸濁重合の分散剤としては、一般的に用いられている分散剤、例えば、燐酸カルシウム、ヒ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 sulfonate 系、ドデシルベンゼン sulfonate 系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押出發泡ボード用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。

【0042】

(2)発泡剤仕込工程

次いで、単量体の転化率が90%以上99%以下に達した時点で、重合工程の温度、好ましくは85以上94未満で、発泡剤を添加し、スチレン系樹脂粒子中に含浸させる。重合転化率が90%未満で発泡剤を添加すると、重合系内に存在しているラジカルが、発泡剤へ連鎖移動し、最終製品の残存スチレン量が多くなる傾向があり、重合転化率99%を超えると、残存スチレン量がすくなくなるものの、反応時間が長くなる。

【0043】

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、ネオペンタンよりなる群から選ばれる少なくとも1種以上が使用される。使用量としては樹脂粒子100重量部に対して、好ましくは2重量部以上10重量部以下、更に好ましくは4重量部以上8重量部以下である。

【0044】

(3)発泡剤含浸工程

発泡剤を添加した後、重合系内の温度を106以上120以下に上昇させ、一定時間、発泡剤を樹脂粒子中に含浸させる。発泡剤含浸温度が106以上120以下の場合、発泡剤の含浸が効率よく進み、更に、フェニルアセチレン量が50ppm以上のスチレンを用いても、スチレンの重合が進行し、最終製品の残存スチレン量が低減する。しかし、105未満の場合、残存スチレン量を低減する重合開始剤のラジカル発生が少なく

10

20

30

40

50

なり、生産性が低下すると同時に、樹脂粒子への発泡剤の含浸度合が悪く、発泡粒子のセル構造が不均一となり、得られる発泡成形体表面にクボミ等の外観を損ねることになる。一方、120 を超えると、発泡剤の含浸は良くなるが、重合機の内圧が高くなり、重裝備の耐圧を有する重合機仕様が必要となる場合がある。

【0045】

(4) 冷却・乾燥工程

発泡剤含浸の所定時間が終了したら、重合温度を冷却、乾燥を経て、本発明の押出發泡ボード用の発泡性ポリスチレン系樹脂粒子が得られる。最終製品の残存スチレン系単量体量が300ppm以下であり、好ましくは300ppm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。

10

【0046】

得られた発泡性樹脂粒子は、一般的な予備発泡方法によって、予備発泡粒子とすることができる。具体的には攪拌機を具備した容器内に入れ水蒸気等の熱源により加熱することで、所望の発泡倍率までに予備発泡を行う。

【0047】

更に予備発泡粒子は、一般的な型内成形方法によって成形し、発泡成形体にすることができる。具体的には、閉鎖し得るが密閉しえない金型内に充填し、水蒸気により加熱融着することで発泡成形体とする。

【0048】

本発明の発泡成形体は発泡倍率50倍に予備発泡し、成形した場合の断熱材や自動車内装材に使用した場合に十分な難燃性能を発揮するために酸素指数が28以上であることが好ましい。

20

【0049】

本発明の発泡成形体を保温材に使用する際に好ましい耐熱性としては90以上で使用した際に変形が小さいことが好ましく、具体的には発泡倍率50倍に予備発泡し、成形した成形体の90、24時間における寸法変化率が0.5%以下であることが好ましい。

【実施例】

【0050】

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。

30

【0051】

(スチレンのフェニルアセチレン測定法)

フェニルアセチレン量0ppm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。

【0052】

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-2014(キャピラリーカラム:GLサイエンス製Rtx-1、カラム温度条件:50-70(3/min)へ昇温し、70で30分保持後。70-170(10/min)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(ppm)を定量した。

40

【0053】

(重合工程終了時の重合転化率の測定)

重合工程終了時の懸濁スラリーを採取し、スラリーをろ過後、樹脂粒子を風乾した。得られた樹脂粒子0.25gを塩化メチレン20cc(内部標準シクロペンタノール)に溶解し、ガスクロマトグラフィー(島津製作所製GC-14B、カラム:3m、充填剤:PEG-20M 25%、カラム温度:110、キャリアガス:ヘリウム)を用いて、樹脂粒子中に含まれる残存単量体量を検量線から定量し、重合転化率を測定した。

【0054】

50

(分子量測定法)

発泡性樹脂粒子 0.02 g をテトラヒドロフラン 20 cc 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: 0.35 ml/min) にて測定した。重量平均分子量は標準ポリスチレンの換算値として求めた。

【0055】

(残存スチレン単量体測定法)

発泡性樹脂粒子 0.25 g を塩化メチレン 20 cc (内部標準シクロペンタノール) に溶解し、ガスクロマトグラフィー (島津製作所製 GC-14B、カラム: 3 m、充填剤: PEG-20M 25%、カラム温度: 110、キャリアガス: ヘリウム) を用いて、発泡性樹脂粒子中に含まれる残存スチレン単量体量を検量線から定量し、その合計値が発泡性樹脂粒子に対して 0.03% 以下で合格とした。検出下限を下回ったものは ND と表記した。

10

【0056】

(予備発泡粒子の製造)

発泡性樹脂粒子を篩い分けして粒子径 0.5 ~ 1.4 mm の発泡性樹脂粒子を分取した。

【0057】

分取した発泡性樹脂粒子を、加圧式予備発泡機「大開工業製、BHP」を用いて、吹き込み蒸気圧 0.09 ~ 0.10 MPa の条件でかさ倍率 50 倍への予備発泡し、その後、常温下で 1 日放置して高倍率 50 倍の予備発泡粒子を得た。

20

【0058】

(発泡成形体の製造)

得られた予備発泡粒子を、成形機「ダイセン製、KR-57」を用いて吹き込み蒸気圧 0.05 MPa で型内成形を行うことで、厚み 20 mm で長さ 400 mm × 幅 350 mm の平板状の発泡成形体を得た。

【0059】

(成形体の表面性)

発泡成形体の表面の状態を目視観察にて評価した。数値が大きいほうが粒子同士の隙間が少ない美しい表面状態であり、5 点満点で表現した 3 以上を合格とした。

30

5 : 隙間が見当たらない

4 : 部分的に隙間があるが、ほとんどわからない

3 : ところどころ隙間があるが、全体としては許容できる

2 : 隙間が目立つ

1 : 隙間が多い

【0060】

(酸素指数)

成形体倍率 50 倍の発泡成形体を 60、12 時間乾燥させた。その後、10 × 10 × 200 mm に切り出したサンプル片を、JIS K7201 (酸素指数による燃焼性の試験方法) に準拠して測定し、28 以上を合格とした。

40

【0061】

(90 寸法収縮率)

成形体倍率 50 倍の発泡成形体を 60、24 時間乾燥させた。その後、長さ 150、幅 150、厚み 20 (t) mm に成形体を切り出し、長さ方向と幅方向の寸法をそれぞれ 3 箇所ずつ測定することで初期の寸法 (A) を求めた。その後、90 の乾燥機内で 168 時間放置し、放置した後に同様の測定を行い、寸法 (B) を求めた。以下の式により寸法収縮率を求め、0.5% 以下を合格とした。

寸法収縮率 (%) = ((A) - (B)) / (A) × 100

【0062】

(実施例 1 ~ 10、比較例 1 ~ 7)

50

攪拌機付き6Lオートクレーブに水110重量部、第3リン酸カルシウム0.105重量部、 α -オレインスルホン酸ソーダ0.0075重量部、及び、表1に記載の量の重合開始剤、連鎖移動剤、難燃剤、難燃助剤、可塑剤を仕込み、真空ポンプでゲージ圧-0.06MPaまで脱酸した。その後、攪拌機による攪拌を開始し、表1に記載の量のスチレン、アルファメチルスチレン、アクリロニトリルを仕込んで30分間攪拌を行った。尚、スチレンは、スチレン中のフェニルアセチレン量を測定し、フェニルアセチレン純品を添加し、量調整したものを使用した。その後、90℃まで昇温し、90℃で5時間30分保持することで第一の重合を完了した。その時の重合転化率は表1に記載する。

【0063】

次いで、ノルマルリッチブタン(ノルマル/イソ=70/30)を4.6重量部仕込んだ。発泡剤の含浸温度、含浸時間を表1に記載する。その後、40℃まで冷却し、脱水、乾燥することで発泡性樹脂粒子を取り出した。発泡性樹脂粒子について分子量、残存スチレン系単量体を測定した。結果は表1に記載した。

10

【0064】

得られた発泡性樹脂粒子を予備発泡することで嵩密度50倍の予備発泡粒子を得たのち、更に型内成形することで50倍の発泡成形体を得た。

【0065】

得られた発泡成形体について、表面性、酸素指数、90℃寸法変化率の評価を行った。結果は表1に記載した。

【0066】

本件発明の範囲である実施例1~10のものは、残存スチレン系単量体、成形体の表面性、酸素指数、90℃寸法変化率を合格していたが、比較例1~5のものは本件発明の要件から外れるため、いずれかが不合格であった。

20

【0067】

比較例6は、スチレン中のフェニルアセチレン量がNDであるが、スチレン単価が高価である。

【0068】

【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	実施例7	実施例9	実施例10	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7
スチレン単量体	73	71	66	71	71	71	71	71	71	50	71	71	71	71	71	71
アルファメチルスチレン単量体	3	5	10	15	5	5	5	5	5	30	5	5	5	5	5	5
アクリロニトリル単量体	24	24	24	24	24	24	24	24	24	20	24	24	24	24	24	24
量	100	100	100	100	100	100	100	100	200	100	100	100	100	100	100	100
重畳開始剤 (ジ-tertブチルパーオキシヘキサハイドロテレフタレート)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.2	0.3	0.3	0.6	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
高温型重畳開始剤 (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サン)	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	0.2	0.2
連鎖移動剤 (α -メチルスチレンダイマー)	0.7	0.8	0.6	0.6	0.7	0.7	0.7	0.5	0.8	0.2	0.5	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
難燃剤種	難燃剤A	難燃剤A	難燃剤A	難燃剤A	難燃剤A	難燃剤A	難燃剤A	難燃剤A	難燃剤A	難燃剤A	難燃剤A	難燃剤A	難燃剤A	難燃剤A	難燃剤A	難燃剤B
難燃剤量	2.0	2.0	2.0	2.0	3.0	3.0	3.0	2.0	2.0	2	2.0	1.0	2.0	2.0	2.0	7.0
難燃剤助剤 (ジメチルパーオキサイド)	1.0	1.0	1.0	1.0	0.5	0.2	0.5	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
可塑剤 (セバシン酸ジブチル)	なし	なし	なし	なし	なし	なし	0.5	なし	なし	0.6	なし	なし	なし	なし	なし	なし
重合工程終了時の重合転化率	%	92	92	92	92	92	92	92	92	92	93	92	88	93	92	92
発泡剤量	部	4.6	4.6	4.6	4.6	4.6	4.6	4.6	4.6	4.6	4.6	4.6	4.6	4.6	4.6	4.6
発泡剤含浸温度	°C	114	114	114	114	114	114	114	114	114	114	114	114	114	114	114
発泡剤含浸時間	hr	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
重量平均分子量	万	16.9	18.2	17.5	17	18.5	18.4	17.9	22.2	17.3	14.5	16.8	16.8	19.1	18.2	18.2
残存スチレン系モノマー	%	ND	ND	0.02	0.02	ND	ND	ND	ND	0.09	ND	ND	0.1	0.09	ND	ND
成形体の表面性		4	4	4	4	4	4	4	4	2	4	4	4	2	3	4
酸価指数		29.3	28.8	29.2	28.3	29.1	28	29.1	28.8	29.8	25.5	25.2	29.2	28.8	28.8	28.8
90°C寸法収縮率	%	0.5	0.3	0.4	0.2	0.3	0.2	0.5	0.2	0.2	0.6	0.4	1.3	1.0	0.3	0.3

重合開始剤:ジ-tertブチルパーオキシヘキサハイドロテレフタレート;カヤエステルHTP-65W(化薬アグツ(株)製)

高温型重合開始剤:(1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)シクロヘキササン);パーヘキサC(日本油脂(株)製)

連鎖移動剤: α -メチルスチレンダイマー;MSD(日本油脂(株)製)

難燃剤A:テトラプロピルビスフェノール-A-ビス(2,3-ジプロモ-2-メ

チルプロピル)エーテル;ピロガードSR-130(第一工業製薬(株)製)

難燃剤B:ヘキサプロモシクロデカン

難燃剤助剤:ジクミルパーオキサイド;パークミルD(日本油脂(株)製)