



(10) 授权公告号 CN 115279823 B

(45) 授权公告日 2024.09.10

(21) 申请号 202180021091.5

(22) 申请日 2021.03.04

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 115279823 A

(43) 申请公布日 2022.11.01

(30) 优先权数据
2020-048353 2020.03.18 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2022.09.14

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2021/008492 2021.03.04

(87) PCT国际申请的公布数据
W02021/187142 JA 2021.09.23

(73) 专利权人 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
专利代理师 刘新宇 李茂家

(51) Int.Cl.
C08J 9/16 (2006.01)

(56) 对比文件
JP 2008260795 A, 2008.10.30

审查员 程星光

权利要求书1页 说明书28页

(54) 发明名称

发泡性树脂颗粒、发泡颗粒、发泡成形体及
发泡性树脂颗粒的制造方法

(57) 摘要

本发明的一个实施方式为发泡性树脂颗粒，
其包含：含有特定量的苯乙烯单元及丙烯腈单元
的基材树脂、和发泡剂，发泡性树脂颗粒的发泡
颗粒的ATR-FTIR光谱中的D2230/D1600为1.20以
上。

1. 一种发泡性树脂颗粒,其包含:含有苯乙烯单元及丙烯腈单元作为结构单元的基材树脂、和发泡剂,

所述基材树脂中,(a)所述苯乙烯单元的含量为80.0重量份~84.5重量份,所述丙烯腈单元的含量为15.5重量份~20.0重量份,且(b)所述苯乙烯单元及所述丙烯腈单元的合计含量为100重量份,

使所述发泡性树脂颗粒发泡至22倍而成的发泡颗粒的D2230/D1600为1.20以上,

其中,所述D2230/D1600为对所述发泡颗粒的表面用基于全反射测定法的傅立叶变换红外光谱分析得到的红外吸收光谱中的、波长2230 cm^{-1} 的吸光度(D2230)与波长1600 cm^{-1} 的吸光度(D1600)的比,

所述发泡性树脂颗粒的重均分子量为15万~22万。

2. 根据权利要求1所述的发泡性树脂颗粒,其中,苯乙烯的含量小于20ppm,且乙苯的含量为130ppm以下。

3. 一种发泡颗粒,其是将权利要求1或2所述的发泡性树脂颗粒发泡而成的。

4. 一种发泡成形体,其是将权利要求3所述的发泡颗粒进行模内成形而成的。

5. 根据权利要求4所述的发泡成形体,其中,苯乙烯的释放量小于1.00ppm,且乙苯的释放量小于10.5ppm。

6. 根据权利要求4或5所述的发泡成形体,其发泡倍率为5倍以上且小于40倍。

7. 一种发泡性树脂颗粒的制造方法,其包括:

共聚工序,使包含苯乙烯单体及丙烯腈单体的单体混合物共聚;和

发泡剂含浸工序,使发泡剂含浸于得到的共聚物,

所述共聚工序还包括:

(a)投入工序,将包含所述苯乙烯单体及所述丙烯腈单体的一部分的初始单体混合物投入容器内;和(b)添加工序,在所述初始单体混合物的聚合开始后,将所述丙烯腈单体的一部分添加至反应混合物中,

所述共聚工序中,(a)所述苯乙烯单体的总用量为80.0重量份~84.5重量份,所述丙烯腈单体的总用量为15.5重量份~20.0重量份,且(b)所述苯乙烯单体及所述丙烯腈单体的合计用量为100重量份,

所述添加工序中,添加至所述反应混合物中的所述丙烯腈单体的一部分的量为2.0重量份~5.0重量份,

所述共聚工序包含聚合温度不同的、连续的第1聚合工序及第2聚合工序,

所述第2聚合工序中使用10小时半衰期温度为90 $^{\circ}\text{C}$ 以上且100 $^{\circ}\text{C}$ 以下的聚合引发剂,

所述聚合引发剂为选自由叔丁基过氧化-2-乙基己基单碳酸酯、叔戊基过氧化异丙基单碳酸酯和叔戊基过氧化-2-乙基己基单碳酸酯组成的组中的一种以上。

8. 根据权利要求7所述的发泡性树脂颗粒的制造方法,其中,所述添加工序在聚合转化率达到85%后的任意时间点进行。

9. 根据权利要求7或8所述的发泡性树脂颗粒的制造方法,其中,所述投入工序中,所述初始单体混合物中的所述丙烯腈单体的一部分的量为12.0重量份~18.0重量份。

发泡性树脂颗粒、发泡颗粒、发泡成形体及发泡性树脂颗粒的 制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及发泡性树脂颗粒、发泡颗粒、发泡成形体及发泡性树脂颗粒的制造方法。

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广为人知。发泡性聚苯乙烯树脂颗粒可以利用模内发泡成形容易地得到成形体,且价格低廉,因此通常被广泛利用。

[0003] 由发泡性聚苯乙烯树脂颗粒形成的发泡成形体的轻量性及绝热性能优异,另一方面,存在含有的挥发性有机化合物(以下,有时取英文表述的Volatile Organic Compounds的首字母,记载为“VOC”)的单位时间的释放量多的问题。因此,在被用于VOC的标准严格的汽车及建材领域等时,需要使发泡成形体干燥数天等处理,前述处理为成本上升的原因之一。

[0004] 专利文献1~3公开了以解决前述问题为目的的技术。专利文献1中记载了一种发泡性聚苯乙烯系树脂颗粒的制造方法,其特征在于,以1,1-双(叔丁基过氧化)-环己烷或1,1-双(叔戊基过氧化)-3,3,5-三甲基环己烷为聚合引发剂,使苯乙烯系单体聚合。

[0005] 专利文献2及3中公开了一种在由苯乙烯单体、丙烯腈单体、及 α -甲基苯乙烯单体形成的共聚物中包含发泡剂而成的发泡性树脂颗粒。专利文献2及3的技术中,作为聚合引发剂,使用1,1-双(叔戊基过氧化)-3,3,5-三甲基环己烷。

[0006] 专利文献4公开了一种发泡性聚苯乙烯系树脂颗粒的制造方法,其特征在于,其为在水性介质中使包含苯乙烯系单体的聚合性单体(A)进行悬浮聚合时、或进行悬浮聚合后含浸发泡剂的发泡性聚苯乙烯系树脂颗粒的制造方法,其中,在聚合性单体(A)的聚合转化率为85重量%以上时,相对于聚合性单体(A)投入量100重量份,添加0.5重量份以上且3重量份以下的能够与聚合性单体(A)共聚的聚合性单体(B)。

[0007] 专利文献5公开了一种发泡性树脂颗粒,其特征在于,包含:含有苯乙烯单元及丙烯腈单元作为结构单元的基材树脂、和发泡剂,上述发泡性树脂颗粒中的苯乙烯的含量为20ppm以下,且乙苯的含量为130ppm以下。

[0008] 现有技术文献

[0009] 专利文献

[0010] 专利文献1:日本特开2017-052894

[0011] 专利文献2:日本特开2015-151486

[0012] 专利文献3:日本特开2016-164213

[0013] 专利文献4:日本特开2008-260795

[0014] 专利文献5:国际公开公报第W02020/032178

发明内容

[0015] 发明要解决的问题

[0016] 对于如上所述的以往技术而言,从减少VOC的观点出发,从以往技术的开发当时的技术水平下的通常发泡性树脂颗粒来看,已得到改善。然而,市场中对减少VOC的关心程度高,如上所述的以往技术从减少VOC的观点出发有进一步改善的余地。

[0017] 本发明的一个实施方式是鉴于前述问题点而做出的,其目的为提供:可以提供VOC释放量少的新型的发泡成形体的新型的发泡性树脂颗粒、以及发泡颗粒、发泡成形体及该发泡性树脂颗粒的制造方法。

[0018] 用于解决问题的方案

[0019] 本发明人等为了解决前述问题,进行深入研究,结果完成了本发明。即本发明的一个实施方式包括以下的构成。

[0020] 一种发泡性树脂颗粒,其包含:含有苯乙烯单元及丙烯腈单元作为结构单元的基材树脂、和发泡剂,前述基材树脂中,(a) 前述苯乙烯单元的含量为80.0重量份~84.5重量份,前述丙烯腈单元的含量为15.5重量份~20.0重量份,且(b) 前述苯乙烯单元及前述丙烯腈单元的合计含量为100重量份,使前述发泡性树脂颗粒发泡至22倍而成的发泡颗粒的D2230/D1600为1.20以上,其中,前述D2230/D1600为对前述发泡颗粒的表面用基于全反射测定法的傅立叶变换红外光谱分析得到的红外吸收光谱中的、波长2230 cm^{-1} 的吸光度(D2230)与波长1600 cm^{-1} 的吸光度(D1600)的比。

[0021] 一种发泡性树脂颗粒的制造方法,其包括:共聚工序,使包含苯乙烯单体及丙烯腈单体的单体混合物共聚;和发泡剂含浸工序,使发泡剂含浸于得到的共聚物,前述共聚工序还包括:(a) 投入工序,将包含前述苯乙烯单体及前述丙烯腈单体的一部分的初始单体混合物投入容器内;和(b) 添加工序,在所述初始单体混合物的聚合开始后,将前述丙烯腈单体的一部分添加至反应混合物中,前述共聚工序中,(a) 前述苯乙烯单体的总用量为80.0重量份~84.5重量份,前述丙烯腈单体的总用量为15.5重量份~20.0重量份,且(b) 前述苯乙烯单体及前述丙烯腈单体的合计用量为100重量份,前述添加工序中,添加至前述反应混合物中的前述丙烯腈单体的一部分的量为2.0重量份~5.0重量份。

[0022] 发明的效果

[0023] 通过本发明的一个实施方式,发挥以下效果:可以提供能提供VOC释放量少的新型的发泡成形体的新型的发泡性树脂颗粒、以及发泡颗粒、发泡成形体及该发泡性树脂颗粒的制造方法。

具体实施方式

[0024] 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,在权利要求所示的范围内可进行各种变更。另外,对不同实施方式或实施例各自公开的技术手段进行适当组合得到的实施方式或实施例也包含在本发明的技术范围内。进而,通过组合各实施方式各自公开的技术手段,可以形成新的技术特征。需要说明的是,本说明书中记载的学术文献及专利文献全部在本说明书中作为参考文献被引用。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且比A大)且B以下(包含B且比B小)”。

[0025] (1. 本发明的一个实施方式的技术构思)

[0026] 本发明人等进行了研究, 结果发现: 为了满足汽车领域及建材领域所要求的VOC释放量的标准, 使用专利文献1~3公开的发泡性树脂颗粒得到的发泡成形体需要长期的干燥处理。即, 专利文献1~3的技术在VOC的减少及生产率方面有改善的余地。

[0027] 本发明人等为了提供VOC含量少的发泡性树脂颗粒及VOC释放量少的发泡成形体, 进行了深入研究, 结果独立地发现了以下的全新见解: (i) 发泡性树脂颗粒的表面存在的丙烯腈单元越多, 则发泡性树脂颗粒提供的发泡成形体的VOC释放量越低, (ii) 在聚合初始不配混使用的丙烯腈的全部量, 而是在聚合中途添加使用的丙烯腈的一部分, 由此可以提供表面具有大量丙烯腈单元的发泡性树脂颗粒等。

[0028] 基于这些全新见解, 本发明人等完成了本发明的一个实施方式。

[0029] (2. 发泡性树脂颗粒)

[0030] 本发明的一个实施方式的发泡性树脂颗粒包含: 含有苯乙烯单元及丙烯腈单元作为结构单元的基材树脂、和发泡剂, 前述基材树脂中, (a) 前述苯乙烯单元的含量为80.0重量份~84.5重量份, 前述丙烯腈单元的含量为15.5重量份~20.0重量份, 且 (b) 前述苯乙烯单元及前述丙烯腈单元的合计含量为100重量份,

[0031] 使前述发泡性树脂颗粒发泡至22倍而成的发泡颗粒的D2230/D1600为1.20以上, 其中, 前述D2230/D1600为对前述发泡颗粒的表面用基于全反射测定法的傅立叶变换红外光谱分析得到的红外吸收光谱中的、波长 2230cm^{-1} 的吸光度(D2230)与波长 1600cm^{-1} 的吸光度(D1600)的比。

[0032] 以下有时将“本发明的一个实施方式的发泡性树脂颗粒”称作“本发泡性树脂颗粒”。

[0033] 本发泡性树脂颗粒具有前述构成, 因此具有可以提供VOC释放量少的发泡成形体的优点。具体而言, 本发泡性树脂颗粒具有可以提供苯乙烯的释放量小于1.00ppm、且乙苯的释放量小于10.5ppm的发泡成形体的优点。若为刚制造后的VOC释放量少的发泡成形体, 则无需进一步的高温及长时间的干燥工序, 可以满足汽车领域及建材领域等所要求的VOC的标准。即, 本发泡性树脂颗粒具有可以提供生产率高的发泡成形体的优点。需要说明的是, 发泡成形体的苯乙烯的释放量及乙苯的释放量如后所述。

[0034] 此处, 本发泡性树脂颗粒可以通过使用该发泡性树脂颗粒并利用公知的方法制造发泡颗粒, 且使用该发泡颗粒并利用模内发泡成形(模内成形)来提供发泡成形体。

[0035] (2-1. VOC)

[0036] 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、乙苯、二甲苯、苯乙烯、壬醛、十四烷、邻苯二甲酸二正丁酯、邻苯二甲酸二-2-乙基己酯、对二氯苯、氯吡硫磷(Chlorpyrifos)、二嗪农(Diazinon)、及仲丁威(Fenobucarb)。另外, 日本汽车工业会对下述物质的汽车室内浓度进行了限制: 甲醛、乙醛、甲苯、乙苯、二甲苯、苯乙烯、十四烷、邻苯二甲酸二正丁酯、及邻苯二甲酸二-2-乙基己酯。

[0037] 本说明书中的VOC是指, “在发泡性树脂颗粒、发泡颗粒或发泡成形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是指苯乙烯及乙苯。

[0038] (2-2. 基材树脂)

[0039] 本发泡性树脂颗粒包含的基材树脂含有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。

[0040] 本发泡性树脂颗粒包含的基材树脂包含丙烯腈单元作为结构单元,因此高分子链间的结合力变得足够强。其结果,发泡性树脂颗粒可提供的发泡成形体的阻气性变优异,因此具有可以抑制VOC的释放速度的优点。

[0041] 将基材树脂中的苯乙烯单元及丙烯腈单元的合计含量设为100重量份时,苯乙烯单元的含量为80.0重量份~84.5重量份,优选为81.0重量份~84.0重量份,更优选为82.0重量份~83.0重量份。苯乙烯单元的含量(a)为80.0重量份以上时,发泡性树脂颗粒的成形性优异,(b)为84.5重量份以下时,发泡性树脂颗粒可以提供耐热性优异的发泡成形体。

[0042] 将基材树脂中的苯乙烯单元及丙烯腈单元的合计含量设为100重量份时,丙烯腈单元的含量为15.5重量份~20.0重量份,优选为16.0重量份~19.0重量份,更优选为17.0重量份~18.0重量份。丙烯腈单元的含量为15.5重量份以上时,发泡性树脂颗粒所提供的发泡成形体具有(a)阻气性优异因此作为VOC的苯乙烯的释放量少,且(b)耐热性优异的优点。丙烯腈单元的含量为20.0重量份以下时,发泡性树脂颗粒具有成形性优异、且制造发泡性树脂颗粒时聚合稳定性增加的优点。

[0043] 本发泡性树脂颗粒所包含的基材树脂还可以包含 α -甲基苯乙烯单元作为结构单元。基材树脂还包含 α -甲基苯乙烯单元时,基材树脂的玻璃化转变温度上升,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形体。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。

[0044] 将基材树脂中的苯乙烯单元、丙烯腈单元及 α -甲基苯乙烯单元的合计含量设为100重量份时, α -甲基苯乙烯单元的含量优选为0.0重量份~15.0重量份,更优选为3.0重量份~15.0重量份,进一步优选为4.0重量份~10.0重量份,特别优选为4.0重量份~7.0重量份。 α -甲基苯乙烯单体在 α 位具有甲基,位阻大,因此有缺乏反应性的特征。另外, α -甲基苯乙烯单元包含于基材树脂时,基材树脂中的 α -甲基苯乙烯单元的部位有容易分解的特征。因此,基材树脂中的 α -甲基苯乙烯单元的含量大于0.0重量份时,换言之,基材树脂的制造中使用 α -甲基苯乙烯单体的情况下,在制造发泡性树脂颗粒时,聚合速度不会变的过快,因此具有容易控制聚合的优点。另外,基材树脂中的 α -甲基苯乙烯单元的含量为15.0重量份以下时,(a)得到的基材树脂不易分解,因此发泡性树脂颗粒可以提供阻燃性优异的发泡成形体;(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过低;且(c)发泡性树脂颗粒的作为VOC的苯乙烯含量少。

[0045] 基材树脂也可包含除苯乙烯单元、丙烯腈单元及 α -甲基苯乙烯单元以外的结构单元作为结构单元。基材树脂例如还可以包含源自烯烃系单体、除苯乙烯单体及 α -甲基苯乙烯单体以外的苯乙烯系单体的结构单元、以及源自丙烯酸酯系单体的结构单元作为结构单元。

[0046] 作为烯烃系单体,可举出乙烯单体、丙烯单体、丁烯单体、丁二烯单体等。

[0047] 作为除苯乙烯单体及 α -甲基苯乙烯单体以外的苯乙烯系单体,可举出例如对甲基

苯乙烯单体、叔丁基苯乙烯单体、氯苯乙烯单体等苯乙烯系衍生物。

[0048] 作为丙烯酸酯系单体,可举出例如丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯等丙烯酸烷基酯。

[0049] (2-3.发泡剂)

[0050] 作为本发泡性树脂颗粒包含的发泡剂,可举出(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。

[0051] 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。基于前述构成,(a)能够使用发泡性树脂颗粒制造发泡倍率5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形体。

[0052] (2-4.其他添加剂)

[0053] 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。作为前述其他添加剂,可举出溶剂、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。

[0054] 作为增塑剂,可举出沸点为200°C以上的高沸点增塑剂。作为这样的增塑剂,可举出例如(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而举出的物质时,发泡性树脂颗粒可以提供的发泡成形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形体具有期望的耐热性。

[0055] 为了调节发泡性树脂颗粒可以提供的发泡成形体的气泡直径,本发泡性树脂颗粒也可包含气泡调节剂。作为前述气泡调节剂,可举出(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。基于前述构成,发泡性树脂颗粒可以提供的发泡成形体中,不会发生由气泡的微细化引起的耐热性的恶化及VOC释放量的增加等。

[0056] 为了使发泡性树脂颗粒可以提供的发泡成形体获得阻燃性,本发泡性树脂颗粒也可包含阻燃剂。作为前述阻燃剂,优选溴系阻燃剂。作为溴系阻燃剂,可举出2,2-双[4'-(2'',3''-二溴-2''-甲基丙氧基)-3',5'-二溴苯基]-丙烷(别名;四溴双酚A-双(2,3-二溴-2-甲基丙基)醚)、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形体容易获得阻燃性的观点来看,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。

[0057] 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形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、且成形性优异。

[0058] 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。作为前述阻燃助剂,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形体的方面来看,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°C以上且150°C以下的过氧化物,特别优选包含二枯基过氧化物。

[0059] 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形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形体具有充分的耐热性。

[0060] 发泡性树脂颗粒中,优选在发泡性树脂颗粒的表面包含抗粘连剂作为外部添加剂。由发泡性树脂颗粒得到发泡颗粒的发泡工序中,有时呈得到的发泡颗粒彼此结合的状态(也称作粘连)。发泡性树脂颗粒在表面包含抗粘连剂时,可以容易地防止粘连。

[0061] 作为抗粘连剂,可举出(a)甲基苯基聚硅氧烷、二甲基聚硅氧烷、二苯基聚硅氧烷等聚硅氧烷系外部添加剂、及(b)硬脂酸锌、硬脂酸钙、硬脂酸镁、硬脂酸铝、油酸锌、油酸镁、月桂酸锌、月桂酸钙等脂肪酸金属盐等。作为抗粘连剂,从抗粘连效果强的方面来看,优选聚硅氧烷系外部添加剂。作为抗粘连剂,聚硅氧烷系外部添加剂之中,从不易从发泡性树脂颗粒上剥离的方面考虑,优选甲基苯基聚硅氧烷及二苯基聚硅氧烷,更优选甲基苯基聚硅氧烷。

[0062] (2-5.物性)

[0063] (D2230/D1600)

[0064] 本说明书中,有时将“基于全反射测定法的傅立叶变换红外光谱分析”称作“ATR-FTIR分析”,将“通过对表面的ATR-FTIR分析得到的红外吸收光谱”称作“ATR-FTIR光谱”。“使本发泡性树脂颗粒发泡至22倍而成的发泡颗粒的D2230/D1600”是指:“使本发泡性树脂颗粒发泡至22倍而成的发泡颗粒的ATR-FTIR光谱中的、波长2230 cm^{-1} 的吸光度(D2230)与波长1600 cm^{-1} 的吸光度(D1600)的比”。

[0065] 此处,用于获取ATR-FTIR光谱的发泡颗粒按以下(1)~(5)的顺序对本发泡性树脂颗粒进行处理来得到:(1)对发泡性树脂颗粒进行筛分,分取粒径0.5mm~1.4mm的发泡性树脂颗粒;(2)将分取的发泡性树脂颗粒投入加压式的发泡机(例如大开工业株式会社制的BHP);(3)接着,以吹入蒸气压0.08MPa~0.10MPa将蒸气吹入发泡机内,且在0.01MPa~0.02MPa的范围内调整发泡机内的压力,由此将发泡机内的温度(发泡温度)设为100°C~104°C;(4)以该发泡温度对发泡性树脂颗粒进行加热,由此使发泡性树脂颗粒发泡至倍率22倍,得到发泡颗粒;(5)接着,将得到的发泡颗粒在25°C下放置12小时~24小时,得到用于获取ATR-FTIR光谱的发泡颗粒。

[0066] 此处,依次实施以下(1)~(3)计算发泡颗粒的发泡倍率:(1)称量10g发泡颗粒,装入1000 cm^3 的量筒中;(2)根据量筒的刻度测定10g发泡颗粒的体积;(3)利用下式,计算发泡颗粒的发泡倍率;

[0067] 发泡倍率 (cm^3/g): 发泡颗粒的体积 (cm^3)/10g。

[0068] 本说明书中, 发泡颗粒的发泡倍率按上述的方法计算, 因此也可以称为体积倍率。

[0069] ATR-FTIR光谱中, D2230源自丙烯腈单元所包含的碳-氮三键, D1600源自苯乙烯单元所包含的苯环。因此, 也可以认为发泡颗粒的ATR-FTIR光谱中的、波长 2230cm^{-1} 的吸光度 (D2230) 与波长 1600cm^{-1} 的吸光度 (D1600) 的比 (D2230/D1600) 表示发泡颗粒的表面的丙烯腈单元与苯乙烯单元的比率。发泡颗粒的表面的丙烯腈单元与苯乙烯单元的比率可以认为大概率与作为该发泡颗粒的原料的发泡性树脂颗粒的表面的丙烯腈单元与苯乙烯单元的比率相同。因此, 使本发泡性树脂颗粒发泡至22倍而成的发泡颗粒的ATR-FTIR光谱中的D2230/D1600为1.20以上也意味着该发泡性树脂颗粒的ATR-FTIR光谱中的D2230/D1600大概率为1.20以上。

[0070] 对于本发泡性树脂颗粒而言, 使该发泡性树脂颗粒发泡至22倍而成的发泡颗粒的D2230/D1600为1.20以上, 因此具有可以提供VOC释放量少的发泡成形体的优点。其理由尚不明确, 但可如下推测。即, 使发泡性树脂颗粒发泡至22倍而成的发泡颗粒的D2230/D1600表示该发泡颗粒的表面的丙烯腈单元多。如上所述, 丙烯腈单元可以充分地增强高分子链间的结合力, 其结果, 可使阻气性显著改善。因此, 发泡颗粒的表面的丙烯腈单元越多, 则发泡颗粒的表面的阻气性越优异, 其结果, 推测由该发泡颗粒得到的发泡成形体内部的VOC变得难以释放。需要说明的是, 本发明的一个实施方式并不限定于该推测。

[0071] 对于本发泡性树脂颗粒而言, 使该发泡性树脂颗粒发泡至22倍而成的发泡颗粒的D2230/D1600优选为1.30以上, 更优选为1.40以上, 更优选为1.50以上, 更优选为1.60以上, 更优选为1.70以上, 进一步优选为1.80以上, 特别优选为1.90以上。

[0072] 本发明的一个实施方式中, 发泡颗粒的ATR-FTIR光谱可以通过连接有ATR测定装置的FTIR装置进行测定。ATR-FTIR光谱的测定方法在后述实施例中进行详细说明。

[0073] (发泡性树脂颗粒的VOC含量)

[0074] 本说明书中, 发泡性树脂颗粒中的苯乙烯及乙苯的含量 (即VOC含量) 以将发泡性树脂颗粒的重量作为基准的重量比率 (ppm) 来表示。本发泡性树脂颗粒中的苯乙烯的含量优选小于20ppm, 且乙苯的含量优选为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, 更优选为5ppm以下, 进一步优选为0ppm、即后述测定方法中的检测限以下。本发泡性树脂颗粒中的乙苯的含量更优选为120ppm以下, 更优选为110ppm以下, 进一步优选为100ppm以下。通过前述构成, 发泡性树脂颗粒可提供的发泡成形体可以减少对环境释放的VOC释放量, 其结果, 可以抑制对人体的不良影响。

[0075] 此处, 依次实施以下 (1) ~ (4) 计算发泡性树脂颗粒中的苯乙烯及乙苯各自的含量: (1) 将发泡性树脂颗粒0.25g和内标环戊醇一同溶解于二氯甲烷20ml; (2) 将得到的溶解物供于气相色谱 (GC-2014、株式会社岛津制作所制), 实施气相色谱法, 检测该溶解物中的苯乙烯及乙苯的量; (3) 将苯乙烯或乙苯与内标环戊醇一同溶解于二氯甲烷, 将得到的溶解物供于前述气相色谱, 实施气相色谱法, 得到苯乙烯或乙苯的标准曲线; (4) 根据标准曲线及对溶解物分别实施了气相色谱法的结果, 通过以发泡性树脂颗粒的重量为基准的重量比率 (ppm) 计算溶解物、即发泡性树脂颗粒所包含的苯乙烯单体及乙苯单体的重量。

[0076] 需要说明的是, 气相色谱的条件设为如下所述。

[0077] 毛细管色谱柱: GL SCIENCES公司制Rtx-1

[0078] 柱温条件:以升温速度3°C/分钟从50°C升温至80°C后,以升温速度10°C/分钟从80°C升温至180°C

[0079] 载气:氦气。

[0080] (发泡性树脂颗粒的重均分子量)

[0081] 本发泡性树脂颗粒的重均分子量优选为15万~22万,更优选为16万~22万,进一步优选为17万~22万,特别优选为18万~21万。发泡性树脂颗粒的重均分子量(a)为15万以上时,发泡性树脂颗粒可以提供的发泡成形体具有充分的强度、阻燃性、及耐热性,(b)为22万以内时,发泡性树脂颗粒的成形性良好。作为发泡性树脂颗粒的重均分子量的测定方法,可举出例如使用凝胶渗透色谱法(gel permeation chromatography、有时称作GPC。)的测定方法。

[0082] 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制造的发泡成形体中,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、发泡颗粒或发泡成形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分别可以视为作为它们的原料的基材树脂所包含的结构单元的种类及各结构单元的含量。另外,对基材树脂进行分析而得到的重均分子量可以视为使用该基材树脂得到的发泡性树脂颗粒的重均分子量。另外,对发泡颗粒或发泡成形体进行分析而得到的重均分子量可以视为作为它们的原料的发泡性树脂颗粒的重均分子量。

[0083] 基材树脂、发泡颗粒或发泡成形体的重均分子量可以通过使用凝胶渗透色谱法对基材树脂、发泡颗粒、或发泡成形体进行测定而得。

[0084] (3.发泡性树脂颗粒的制造方法)

[0085] 本发明的一个实施方式的发泡性树脂颗粒的制造方法包括:共聚工序,使包含苯乙烯单体及丙烯腈单体的单体混合物共聚;和发泡剂含浸工序,使发泡剂含浸于得到的共聚物,前述共聚工序还包括:(a)投入工序,将包含前述苯乙烯单体及前述丙烯腈单体的一部分的初始单体混合物投入容器内;和(b)添加工序,在所述初始单体混合物的聚合开始后,将前述丙烯腈单体的一部分添加至反应混合物中,前述共聚工序中,(a)前述苯乙烯单体的总用量为80.0重量份~84.5重量份,前述丙烯腈单体的总用量为15.5重量份~20.0重量份,且(b)前述苯乙烯单体及前述丙烯腈单体的合计用量为100重量份,前述添加工序中,添加至前述反应混合物中的前述丙烯腈单体的一部分的量为2.0重量份~5.0重量份。

[0086] 以下有时将“本发明的一个实施方式的发泡性树脂颗粒的制造方法”称作“本制造方法”。

[0087] 本制造方法具有前述构成,因此可以提供能提供VOC释放量少的发泡成形体的发泡性树脂颗粒。具体而言,本制造方法可以提供发泡性树脂颗粒,该发泡性树脂颗粒能提供苯乙烯的释放量小于1.00ppm、且乙苯的释放量小于10.5ppm的发泡成形体。另外,本制造方法具有前述构成,因此具有能提供(2.发泡性树脂颗粒)一项中说明的发泡性树脂颗粒的优点。换言之,本发明的一个实施方式的发泡性树脂颗粒的制造方法能适宜地用于制造(2.发泡性树脂颗粒)一项中说明的发泡性树脂颗粒。需要说明的是,本制造方法中的“共聚物”相当于(2.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”。

[0088] 本制造方法具有前述构成,因此还具有能提供VOC含量少的发泡性树脂颗粒的优点。其理由尚不明确,但可推测如下。即,推测由于在初始单体混合物的聚合开始后添加至反应混合物中的丙烯腈单体,反应混合物中的苯乙烯变得容易被聚合反应消耗。其结果,推测可以得到未被聚合反应消耗而以苯乙烯单体的形式包含在发泡性树脂颗粒中的苯乙烯、即作为VOC的苯乙烯的含量少的发泡性树脂颗粒。需要说明的是,本发明的一个实施方式并不限于该推测。

[0089] 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(2.发泡性树脂颗粒)一项的记载。另外,本发泡性树脂颗粒、即(2.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来制造,但也可通过本制造方法以外的方法来制造。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。

[0090] (3-1.共聚工序)

[0091] 共聚工序是通过使包含苯乙烯单体及丙烯腈单体的单体混合物共聚来制备具有源自苯乙烯单体的结构单元和源自丙烯腈单体的结构单元的共聚物的工序。

[0092] 苯乙烯单体可以少量包含其制造过程中使用的乙苯单体。本说明书中,苯乙烯单体中的乙苯单体的含量通过以苯乙烯单体的重量为基准的重量比率(ppm)表示。对于本制造方法中使用的苯乙烯单体,苯乙烯单体中的乙苯单体的含量越少越优选。苯乙烯单体中的乙苯单体的含量例如优选为130ppm以下,更优选为120ppm以下,更优选为110ppm以下,进一步优选为100ppm以下。通过前述构成,可以减少得到的发泡性树脂颗粒中的乙苯含量。

[0093] 共聚工序中,(a)苯乙烯单体的总用量为80.0重量份~84.5重量份,前述丙烯腈单体的总用量为15.5重量份~20.0重量份,且(b)前述苯乙烯单体及前述丙烯腈单体的合计用量为100重量份。此处,“丙烯腈单体的总用量”包括投入工序中的初始单体混合物中的丙烯腈单体的一部分的量、和后续添加工序中在反应混合物中添加的丙烯腈单体的一部分的量。

[0094] 共聚工序中,还可以使用 α -甲基苯乙烯单体,即,单体混合物还可以包含 α -甲基苯乙烯单体。

[0095] 共聚工序中的苯乙烯单体、丙烯腈单体及 α -甲基苯乙烯单体的总用量的优选方式分别与在(2-2.基材树脂)一项中说明的基材树脂中的苯乙烯单元、丙烯腈单元及 α -甲基苯乙烯单元的含量的优选方式相同。因此,作为共聚工序中的苯乙烯单体、丙烯腈单体及 α -甲基苯乙烯单体的总用量的优选方式,可以分别将“单体”替换为“单元”、“总用量”替换为“含量”,并援用(2-2.基材树脂)一项的记载。

[0096] 共聚工序中,使包含苯乙烯单体及丙烯腈单体的单体混合物共聚的方法没有特别限定,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。通常,与本体聚合相比,悬浮聚合的聚合热的去除(即除热)优异。以下,以采用悬浮聚合法的情况为例,对共聚工序进行说明。

[0097] 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。

[0098] 另外,采用种子悬浮聚合法作为聚合方法时,作为单体成分,还包含成为种子的树脂颗粒中的单体。

[0099] 共聚工序中,水性悬浮液中的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。

[0100] 共聚工序中,也可使用分散剂。作为共聚工序中可以使用的分散剂,可举出例如(a)磷酸三钙(tricalcium phosphate)、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(分散剂)。这些分散剂可以根据需要在共聚工序的任意时刻进一步追加于水性悬浮液中。

[0101] 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。

[0102] 本制造方法中的共聚工序中,还可以使用链转移剂及聚合调节剂。作为链转移剂,可举出正辛基硫醇、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,可举出丙烯腈-苯乙烯系树脂的聚合中通常使用的 α -甲基苯乙烯二聚物等。 α -甲基苯乙烯二聚物也有助于共聚物的重均分子量的调节,因此也可被称作链转移剂。链转移剂主要发挥用于调节共聚物的重均分子量的作用。聚合调节剂主要发挥用于调节聚合速度的作用。

[0103] 共聚工序中,优选使用 α -甲基苯乙烯二聚物作为链转移剂。通过前述构成,具有(a)容易调节聚合速度及共聚物的重均分子量,且(b)不易自发泡性树脂颗粒可以提供的发泡成形体产生臭气的优点。

[0104] 作为共聚工序中的链转移剂及聚合调节剂的用量的总量,从容易调节(a)聚合速度及(b)共聚物的重均分子量的方面来看,相对于单体混合物100重量份,优选为0.1重量份以上且0.6重量份以下,更优选为0.2重量份以上且0.5重量份以下,特别优选为0.3重量份以上且0.4重量份以下。本发明人发现下述令人惊讶的效果:与包含丙烯腈的发泡颗粒的以往技术相比,通过本制造方法,可以减少链转移剂及聚合调节剂的用量的总量。其理由尚不明确,可推测如下。同苯乙烯单体与苯乙烯单体的反应速度相比,丙烯腈单体与苯乙烯单体的反应速度快。与包含丙烯腈单元的发泡颗粒的以往技术相比,通过本制造方法,可以减少聚合反应的开始时间点的丙烯腈单体的量、即投入工序中的初始单体混合物中的丙烯腈单体的量。因此推测,本制造方法中,可以减少为了得到期望的聚合速度及重均分子量而使用的、链转移剂及聚合调节剂的用量的总量。需要说明的是,本发明的一个实施方式并不限于该推测。

[0105] (3-2.投入工序)

[0106] 投入工序是将在共聚的开始时间点使用的单体的混合物、即初始单体混合物投入容器内的工序。投入工序中,也可将分散剂、聚合引发剂、交联剂、增塑剂、气泡调节剂、阻燃剂、及阻燃助剂等与初始单体混合物一同投入至容器内。投入工序也可以说是制备用于使

共聚开始的水性悬浮液的工序。

[0107] 作为容器,可以使用公知的聚合容器,可以使用例如高压釜等耐热耐压容器。

[0108] 投入工序中,初始单体混合物并不包含共聚工序所使用的全部丙烯腈单体,而是包含共聚工序所使用的丙烯腈单体的一部分。投入工序中,初始单体混合物中的丙烯腈单体的一部分的量优选为12.0重量份~18.0重量份,更优选为13.0重量份~17.0重量份,进一步优选为14.0重量份~16.0重量份。通过前述构成,可得到阻气性优异的发泡性树脂颗粒,其结果,该发泡性树脂颗粒可以提供VOC释放量少的发泡成型体。

[0109] 投入工序中的初始单体混合物无需包含共聚工序所使用的全部苯乙烯单体。可以是初始单体混合物包含共聚工序所使用的苯乙烯单体的一部分,苯乙烯单体的剩余的部分或全部则在初始单体混合物的聚合开始后、例如在添加工序中被添加至反应混合物中。

[0110] 作为使初始单体混合物的聚合(共聚)开始的方法,没有特别限定。例如可通过将至少包含初始单体混合物及聚合引发剂的水性悬浮液的温度升温至规定的温度来使共聚反应开始。

[0111] 共聚工序中,为了使初始单体混合物的聚合(共聚)开始,还可包括混合初始单体混合物和聚合引发剂的聚合引发剂混合工序。初始单体混合物与聚合引发剂的混合方法没有特别限定。作为该混合方法,可举出例如(a)在投入工序后,在包含初始单体混合物的容器内添加聚合引发剂,并将它们混合的方法; (b)在投入工序中,在包含聚合引发剂的容器内添加初始单体混合物,并将它们混合的方法;及(c)在投入工序中,在容器内同时添加聚合引发剂和初始单体混合物,并将它们混合的方法等。“容器内”也可以为容器内的例如水性悬浮液中。

[0112] 为了使初始单体混合物的聚合(共聚)开始,共聚工序中还可包括使包含初始单体混合物及聚合引发剂的水性悬浮液的温度升高的升温工序。升温工序中,将包含初始单体混合物及聚合引发剂的水性悬浮液的温度升高至例如后述第1聚合工序的聚合温度。

[0113] (3-2.添加工序)

[0114] 共聚工序还包括在初始单体混合物的聚合开始后将共聚工序所使用的丙烯腈单体的一部分添加至反应混合物中的添加工序。本制造方法通过具有该构成,该制造方法可以提供能提供D2230/D1600为1.20以上的发泡颗粒的发泡性树脂颗粒,即,可以提供VOC含量及VOC释放量少的发泡性树脂颗粒。

[0115] 添加工序中,反应混合物中添加的丙烯腈单体的一部分的量为2.0重量份~5.0重量份,优选为2.5重量份~4.5重量份,更优选为3.0重量份~4.0重量份。通过该构成,得到的发泡性树脂颗粒的发泡颗粒的D2230/D1600容易为更高的值,其结果,得到的发泡性树脂颗粒具有可以提供VOC释放量更少的发泡成型体的优点。

[0116] 添加工序中,对于反应混合物中添加的丙烯腈单体的一部分而言,可以将其全部一次性添加至反应混合物中,也可进一步分成每次少量并间歇地添加至反应混合物中。添加工序中,“反应混合物中添加的丙烯腈单体的一部分的量”是指在投入工序不以初始单体混合物的形式投入至容器内,而是在之后的共聚中途添加至反应混合物中的丙烯腈单体的全部量。

[0117] 添加工序优选在聚合转化率到达85%后的任意时间点进行,更优选在到达87%后的任意时间点进行,进一步优选在到达88%后的任意时间点进行,特别优选在到达90%后

的任意时间点进行。通过该构成,使得到的发泡性树脂颗粒发泡至22倍而成的发泡颗粒的D2230/D1600容易成为更高的值,其结果,得到的发泡性树脂颗粒具有可以提供VOC释放量更少的发泡成形体的优点。

[0118] 为了得到使发泡性树脂颗粒发泡至22倍而成的发泡颗粒的D2230/D1600为更高的值的发泡性树脂颗粒,添加工序优选在直至聚合转化率到达100%为止的任意时间点进行。为了得到可以提供熔接性优异的发泡成形体的发泡性树脂颗粒,添加工序更优选在直至聚合转化率到达98%为止的任意时间点进行,进一步优选在直至到达96%为止的任意时间点进行,特别优选在直至到达94%为止的任意时间点进行。

[0119] 此处,依次实施以下(1)~(7)计算单体的聚合转化率:(1)利用滤纸(型号21150(直径150mm)、ADVANTEC公司制)过滤容器内的反应混合物(例如水性悬浮液);(2)收集在滤纸上得到的残渣,进行干燥;(3)将干燥的残渣(以下也称作干燥残渣。)与内标环戊醇一同溶解于二氯甲烷;(4)将得到的溶解物供于气相色谱(GC-2014、株式会社岛津制作所制),实施气相色谱法,检测该溶解物中的单体的量;(5)将共聚反应中使用的单体与内标环戊醇一同溶解于二氯甲烷,将得到的溶解物供于前述气相色谱,通过实施气相色谱法,得到共聚反应中使用的单体的标准曲线;(6)根据标准曲线及分别对溶解物实施的气相色谱的结果,通过以干燥残渣的重量为基准的重量比率(ppm)计算溶解物、即干燥残渣中的单体的重量;(7)以10000ppm为1%,使用得到的结果(干燥残渣中的单体的重量比率(ppm)),基于下式计算聚合转化率;

[0120] $\text{聚合转化率}(\%) = 100 - (\text{干燥残渣中的单体的重量比率}(\text{ppm}) / 10000)$ 。

[0121] 需要说明的是,气相色谱的条件设为如下所述。

[0122] 毛细管色谱柱:GL SCIENCES公司制Rtx-1

[0123] 柱温条件:以升温速度3°C/分钟从50°C升温至80°C后,以升温速度10°C/分钟从80°C升温至180°C

[0124] 载气:氦气。

[0125] (第1聚合工序)

[0126] 共聚工序优选使聚合温度变化而至少以2个阶段实施。为了方便,以下将聚合温度不同的2个聚合工序称作第1聚合工序及第2聚合工序。换言之,可以说共聚工序优选包含聚合温度不同的、连续的第1聚合工序及第2聚合工序。通过该构成,具有可以容易地得到VOC含量(释放量)少的发泡性树脂颗粒的优点。

[0127] 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定。

[0128] 第1聚合工序的聚合温度没有特别限定。第1聚合工序的聚合温度例如为85°C~95°C,优选为87°C~93°C,更优选为88°C~92°C,特别优选为89°C~91°C。通过该构成,具有可容易地得到吸光度比D2230/D1600为1.20以上的发泡性树脂颗粒、即VOC含量(释放量)少的发泡性树脂颗粒的优点。另外,通过该构成,可以在最佳的范围内调节聚合引发剂(例如后述聚合引发剂(X))的分解量。由此,(a)聚合速度(反应速度)的调节变得容易,因此聚合稳定性改善,且可以(b)容易地得到适当的分子量范围的发泡性树脂颗粒。

[0129] 第1聚合工序的聚合时间没有特别限定。第1聚合工序的聚合时间例如为4小时~9小时,优选为5小时~8小时,特别优选为6小时~7小时。通过该构成,具有可以兼顾生产率

和聚合稳定性的优点。

[0130] 第1聚合工序中,作为聚合引发剂,优选至少一部分使用10小时半衰期温度为74°C以上且低于90°C的聚合引发剂(以下也称作聚合引发剂(X))。

[0131] 第1聚合工序中,作为聚合引发剂,优选主要使用聚合引发剂(X)。此处,对“主要使用”进行说明。例如,“第1聚合工序中,作为聚合引发剂,主要使用聚合引发剂(X)”是指第1聚合工序所使用的聚合引发剂(100重量%)之中超过50重量%为聚合引发剂(X)。需要说明的是,第1聚合工序中,聚合引发剂(X)也可以和聚合引发剂(X)以外的聚合引发剂(例如后述聚合引发剂(Y))共存。“使用/所使用的”也可替换为“利用/所利用的”或“消耗/所消耗的”。

[0132] 第1聚合工序中,优选第1聚合工序中使用的聚合引发剂(100重量%)的65重量%以上为聚合引发剂(X),更优选80重量%以上为聚合引发剂(X),特别优选95重量%以上为聚合引发剂(X)。

[0133] 作为10小时半衰期温度为74°C以上且低于90°C的聚合引发剂(X),可举出过氧化苯甲酰(别名;过氧化二苯甲酰)、过氧化二甲苯、过氧化甲苯苯甲酰、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,及(b)偶氮二异丁腈、偶氮双(二甲基戊腈)等偶氮化合物等。作为聚合引发剂(X),这些聚合引发剂中,从可以赋予阻气性的丙烯腈变得容易反应的方面来看,特别优选使用过氧化苯甲酰。这些聚合引发剂(X)可以单独使用1种,也可组合使用2种以上。聚合引发剂(X)可以适宜地用在第1聚合工序中。

[0134] 第1聚合工序中,作为聚合引发剂(X),特别优选主要使用过氧化苯甲酰、过氧化二甲苯及过氧化甲苯苯甲酰等单官能聚合引发剂。通过该构成,具有可容易地得到吸光度比D2230/D1600为1.20以上的发泡性树脂颗粒、即VOC含量(释放量)少的发泡性树脂颗粒的优点。

[0135] 第1聚合工序中,优选使用包含10小时半衰期温度为74°C以上且低于90°C的聚合引发剂(X)的聚合引发剂,且该聚合引发剂(X)包含过氧化苯甲酰。第1聚合工序中,优选使用包含聚合引发剂(X)的聚合引发剂,且该聚合引发剂(X)100重量%中包含超过50重量%的过氧化苯甲酰,更优选包含65重量%以上,进一步优选包含80重量%以上,特别优选包含95重量%以上。通过该构成,具有可容易地得到吸光度比D2230/D1600为1.20以上的发泡性树脂颗粒、即VOC含量(释放量)少的发泡性树脂颗粒的优点。

[0136] 第1聚合工序中优选:(a)主要使用聚合引发剂(X);(b)该聚合引发剂(X)100重量%中,包含95重量%以上的过氧化苯甲酰;(c)以85°C~95°C的聚合温度;且(d)进行4~9小时的聚合反应。通过上述构成,(a)第1聚合工序所使用的聚合引发剂(X)主要在第1聚合工序中分解,因此可以适当地控制聚合反应,且(b)可容易地得到VOC含量(释放量)少的发泡性树脂颗粒。

[0137] 第1聚合工序中,主要使用聚合引发剂(X)的聚合引发剂,且相对于单体100重量份,聚合引发剂(X)的聚合引发剂的用量优选为0.08重量份~0.25重量份,更优选为0.10重量份~0.20重量份。第1聚合工序中,相对于单体100重量份,聚合引发剂(X)的用量(a)为0.08重量份以上时,具有聚合充分地进行的优点;(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,若聚合引发剂(X)的用量为0.10重量份以上且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17万~22万,可以得到品

质良好的发泡性树脂颗粒。

[0138] 本制造方法中,通过对聚合引发剂及链转移剂的种类及量、以及1个聚合工序的聚合条件进行各种组合,可以调节共聚物的重均分子量。

[0139] 本制造方法中,优选在第1聚合工序期间进行上述的丙烯腈的添加工序。通过该构成,使得到的发泡性树脂颗粒发泡至22倍而成的发泡颗粒的D2230/D1600容易为更高的值,其结果,得到的发泡性树脂颗粒具有可以提供VOC释放量更少的发泡成形体的优点。

[0140] (第2聚合工序)

[0141] 第2聚合工序优选在聚合转化率到达90%后的任意时间点与第1聚合连续地进行。也可以认为前述第2聚合工序优选在聚合转化率到达90%以上后的任意时间点进行。另外,也可以认为第2聚合工序优选在聚合转化率到达90%(或90%以上)后的任意时间点开始。

[0142] 第2聚合工序的聚合温度只要与第1聚合工序的聚合温度不同,就没有特别限定。第2聚合工序的聚合温度例如为110~120°C,优选为110°C~119°C,更优选为110°C~118°C,更优选为111°C~117°C,进一步优选为112°C~116°C,特别优选为113°C~115°C。第2聚合工序的聚合温度(a)为110°C以上时,可以减少得到的发泡性树脂颗粒中的VOC含量(特别是苯乙烯含量), (b)为120°C以下时,共聚工序所使用的聚合机的内压不会变得过高,不需要高耐压性,因此无需重型设备的聚合机等,可以降低生产成本。即,第2聚合工序的聚合温度在上述的范围内时,具有可以在通常的聚合机的聚合机内部压力的上限以下高效地减少VOC的优点。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。通过该构成,可以减少得到的发泡性树脂颗粒中的VOC含量。

[0143] 第2聚合工序的聚合时间没有特别限定。第2聚合工序的聚合时间例如为3小时~8小时,更优选为3小时~7小时,特别优选为4小时~6小时。第2聚合工序的聚合时间(a)为3小时以上时,可以减少得到的发泡性树脂颗粒中的VOC含量(特别是苯乙烯含量), (b)为8小时以内时,阻燃助剂(例如二枯基过氧化物)的分解量不会变的过多,在发泡成形体的燃烧时,阻燃助剂的效果可以充分发挥,其结果,不会有阻燃性恶化的倾向。即,第2聚合工序的聚合时间在上述的范围内时,得到的发泡性树脂颗粒具有可以维持阻燃性等品质并减少VOC的优点。

[0144] 第2聚合工序的聚合时间也可以为比8小时长的时间。第2聚合工序的聚合时间例如可以为3~15小时,可以为5~15小时,可以为6~13小时,可以为7~11时间,也可为8~9小时。通过第2聚合工序的聚合时间在上述的范围内的制造方法制造的发泡性树脂颗粒也是本发明的一个实施方式。

[0145] 第2聚合工序中,作为聚合引发剂,优选至少一部分使用10小时半衰期温度为90°C以上且100°C以下的聚合引发剂(以下也称作聚合引发剂(Y))。第2聚合工序中,优选第2聚合工序所使用的(所利用的或所消耗的)聚合引发剂(100重量%)的65重量%以上为聚合引发剂(Y),优选80重量%以上为聚合引发剂(Y),特别优选95重量%以上为聚合引发剂(Y)。

[0146] 作为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),可举出叔丁基过氧化异丙基单碳酸酯、叔丁基过氧化-2-乙基己基单碳酸酯、叔戊基过氧化异丙基单碳酸酯、叔戊基过氧化-2-乙基己基单碳酸酯、1,1-双(叔丁基过氧化)环己烷及1,1-双(叔丁基过氧化)-3,3,5-三甲基环己烷等。这些聚合引发剂(Y)可以单独使用1种,也可并用2种以上。聚合引发剂(Y)可以适宜地用于第2聚合工序。

[0147] 需要说明的是,1,1-双(叔丁基过氧化)-3,3,5-三甲基环己烷以2个阶段发生裂解。裂解前的1,1-双(叔丁基过氧化)-3,3,5-三甲基环己烷在发生第1阶段的裂解时的10小时半衰期温度为86°C。第1阶段的裂解后生成的中间产物在发生第2阶段的裂解时的10小时半衰期温度比第1阶段的10小时半衰期温度高,在94°C附近。作为1,1-双(叔丁基过氧化)-3,3,5-三甲基环己烷,第2阶段的裂解后生成的最终产物主要在第2聚合工序起作用。因此,本说明书中,1,1-双(叔丁基过氧化)-3,3,5-三甲基环己烷被视为聚合引发剂(Y),而不被视为聚合引发剂(X)。

[0148] 作为聚合引发剂(Y),特别是从促进发泡性树脂颗粒中或水性悬浮液中残留的苯乙烯与丙烯腈的反应的方面来看,优选叔丁基过氧化-2-乙基己基单碳酸酯及叔戊基过氧化-2-乙基己基单碳酸酯。

[0149] 第2聚合工序中,主要使用聚合引发剂(Y)的聚合引发剂,相对于单体100重量份,第2聚合工序中的聚合引发剂(Y)的用量优选为0.25重量份~0.90重量份,更优选为0.28重量份~0.60重量份。若第2聚合工序中的聚合引发剂(Y)的用量在上述的范围内,则发泡性树脂颗粒中或水性悬浮液中残留的苯乙烯与丙烯腈有容易反应的倾向。因此,发泡性树脂颗粒的表层中的苯乙烯-丙烯腈共聚物的比例有增加的倾向。其结果,具有可容易地得到吸光度比D2230/D1600为1.20以上的发泡性树脂颗粒、即VOC含量(释放量)少的发泡性树脂颗粒的优点。

[0150] 第2聚合工序也可以兼作后述的发泡剂含浸工序而进行,即,也可在发泡剂的存在下进行。

[0151] (3-3.发泡剂含浸工序)

[0152] 发泡剂含浸工序可在任意时间点进行,例如可以与第2聚合工序一同进行,或在第2聚合工序之后进行。

[0153] 发泡剂含浸工序中,通过使发泡剂含浸于共聚工序中得到的共聚物,可得到发泡性树脂颗粒主体。

[0154] 发泡剂含浸工序通过将发泡剂添加至水性悬浮液中而开始,具体的处理温度(也称作含浸温度。)及处理时间(也称作含浸时间。)没有特别限定。

[0155] 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强度与发泡性树脂颗粒的制造中的发泡剂对共聚物的含浸效率呈反比的关系。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,从使发泡剂充分地含浸于共聚物的观点来看,发泡剂含浸工序中的含浸温度优选为110°C~120°C,更优选为111°C~119°C,进一步优选为112°C~118°C,特别优选为114°C~116°C。从使发泡剂充分地含浸于共聚物的观点来看,发泡剂含浸工序中的含浸时间优选为3小时~8小时,更优选为3小时~7小时,特别优选为4小时~6小时。需要说明的是,第2聚合工序兼作发泡剂含浸工序而进行时、即第2聚合工序及发泡剂含浸工序一起进行时,第2聚合工序的聚合温度可以说是发泡剂含浸工序的含浸温度,第2聚合工序的聚合时间可以说是发泡剂含浸工序的含浸时间。

[0156] (3-4.干燥工序)

[0157] 本制造方法优选在发泡剂含浸工序后还包括对发泡性树脂颗粒进行干燥处理的干燥工序。发泡性树脂颗粒以在水性悬浮液中分散的状态得到。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用于发泡颗粒的制造等。

[0158] 干燥工序中,对发泡性树脂颗粒进行干燥处理的方法没有特别限定,可以使用例如槽型或圆筒型搅拌干燥器、箱型或带型的通气干燥器、流动层干燥器等。

[0159] 干燥工序中的干燥处理优选以发泡性树脂颗粒的发泡温度以下的温度实施,从生产率的观点来看,更优选在30°C ~ 55°C下实施。通过调节实施干燥处理的温度(也称作干燥处理温度。),可以调节得到的发泡性树脂颗粒的含水量。干燥处理温度为30°C以上时,得到的发泡颗粒中的含水量不会变的过多,因此可以抑制该发泡性树脂颗粒可以提供的发泡颗粒中的气泡的微细化,且可以减少VOC释放量。干燥处理温度为55°C以下时,得到的发泡颗粒中的含水量不会变得过少,因此该发泡性树脂颗粒可以提供的发泡成形体的阻燃性没有恶化的担忧。

[0160] (4. 发泡颗粒)

[0161] 发泡性树脂颗粒可以通过通常的发泡方法制成发泡颗粒。作为具体的发泡方法,可举出依次进行下述(1)~(3)的方法:(1)在具备搅拌机的容器内投入发泡性树脂颗粒,(2)利用水蒸气等热源对发泡性树脂颗粒进行加热,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,有时将发泡颗粒称作预发泡颗粒,因此,有时将用于得到预发泡颗粒的发泡方法称作预发泡方法。

[0162] 发泡性树脂颗粒的发泡中使用的装置、及发泡条件根据发泡性树脂颗粒主体的组成、及期望的发泡倍率等适当设定即可,没有特别限定。

[0163] 另外,将本发明的一个实施方式的发泡性树脂颗粒发泡而成的发泡颗粒也是本发明的一个实施方式。以下有时将“本发明的一个实施方式的发泡颗粒”称作“本发泡颗粒”。本发泡颗粒可以提供VOC释放量少的发泡成形体、换言之生产率高的发泡成形体。

[0164] 本发泡颗粒也可为如下构成。即,本发明的另一个实施方式的发泡颗粒是将发泡性树脂颗粒发泡而得的发泡颗粒,前述发泡性树脂颗粒包含:含有苯乙烯单元及丙烯腈单元作为结构单元的基材树脂、和发泡剂,前述基材树脂中,(a)前述苯乙烯单元的含量为80.0重量份~84.5重量份,前述丙烯腈单元的含量为15.5重量份~20.0重量份,且(b)前述苯乙烯单元及前述丙烯腈单元的合计含量为100重量份,对前述发泡颗粒的表面用基于全反射测定法的傅立叶变换红外光谱分析得到的红外吸收光谱中的、波长2230 cm^{-1} 的吸光度(D2230)与波长1600 cm^{-1} 的吸光度(D1600)的比(D2230/D1600)为1.20以上。

[0165] 本发泡颗粒也可为如下构成。即,本发明的另一个实施方式的发泡颗粒(a)包含苯乙烯单元及丙烯腈单元作为结构单元,(b)前述苯乙烯单元的含量为80.0重量份~84.5重量份,前述丙烯腈单元的含量为15.5重量份~20.0重量份,且(c)前述苯乙烯单元及前述丙烯腈单元的合计含量为100重量份,(d)对该发泡颗粒的表面用基于全反射测定法的傅立叶变换红外光谱分析得到的红外吸收光谱中的、波长2230 cm^{-1} 的吸光度(D2230)与波长1600 cm^{-1} 的吸光度(D1600)的比(D2230/D1600)为1.20以上。

[0166] 本说明书中,发泡颗粒中的苯乙烯及乙苯的含量(即VOC含量)通过以发泡颗粒的重量为基准的重量比率(ppm)表示。本发泡颗粒中的苯乙烯(苯乙烯单体)的含量优选为20ppm以下,更优选为10ppm以下,更优选为5ppm以下,进一步优选为0ppm以下、即后述测定方法中的检测限以下。本发泡颗粒中的乙苯(乙苯单体)的含量优选为130ppm以下,更优选为120ppm以下,更优选为110ppm以下,进一步优选为100ppm以下。通过前述构成,发泡颗粒可以提供的发泡成形体可以减少向环境中释放的VOC释放量,其结果,能够抑制对人体的不

良影响。

[0167] 需要说明的是,对于发泡颗粒中的苯乙烯及乙苯的含量(即VOC含量),除使用发泡颗粒代替发泡性树脂颗粒以外,可以通过与发泡性树脂颗粒中的苯乙烯及乙苯的含量的测定方法相同的方法测定。

[0168] (5.发泡成形体)

[0169] 发泡颗粒通过利用通常的模内成形方法进行成形,可以制成发泡成形体。作为具体的模内成形方法,可举出在能封闭但不能密闭的模具内填充发泡颗粒,通过水蒸气对发泡颗粒进行加热及熔接,由此制成发泡成形体的方法。

[0170] 模内发泡成形中使用的装置及模内发泡成形的条件根据发泡性树脂颗粒主体的组成及期望的发泡倍率等适当设定即可,没有特别限定。

[0171] 另外,将本发明的一个实施方式的发泡颗粒模内成形而成的发泡成形体也是本发明的一个实施方式。以下有时也将“本发明的一个实施方式的发泡成形体”称作“本发泡成形体”。本发泡成形体具有VOC释放量少的优点。

[0172] 本说明书中,发泡成形体中的苯乙烯及乙苯的释放量通过以发泡成形体的重量为基准的重量比率(ppm)表示。本发泡成形体的苯乙烯的释放量优选小于1.00ppm,且乙苯的释放量优选小于10.5ppm。此处,苯乙烯的释放量及乙苯的释放量是将0.025g的发泡成形体在容积20ml的容器内以60°C的条件放置2小时,以发泡成形体的重量为基准,用重量比率(ppm)表示释放到该容器内的释放量(重量)的值。本发泡成形体的苯乙烯的释放量更优选为0.90ppm以下,更优选为0.80ppm以下,更优选为0.70ppm以下,进一步优选为0.60ppm以下,特别优选为0.50ppm以下。本发泡成形体的乙苯的释放量更优选为10.0ppm以下,更优选为9.0ppm以下,更优选为8.0ppm以下,更优选为7.0ppm以下,进一步优选为6.0ppm以下,特别优选为5.0ppm以下。若本发泡成形体的苯乙烯的释放量及乙苯的释放量在上述的范围内,则将发泡成形体用作汽车内饰材料或建材用绝热材料时,具有没有病态建筑综合症(sick house syndrome)等对身体造成不良影响的担忧的优点。

[0173] 依次实施以下(1)~(7)计算自发泡成形体的苯乙烯及乙苯的释放量(即VOC释放量):(1)准备0.025g的发泡成形体;(2)将该发泡成形体投入容积20ml的耐压玻璃容器;(3)将该耐压玻璃容器设置于与株式会社岛津制作所制的气相色谱(GC-2014)连接的株式会社岛津制作所制的顶空进样器(HS-10);(4)利用HS-10,将耐压玻璃容器在60°C下放置2小时;(5)2小时后,使用株式会社岛津制作所制的气相色谱(GC-2014),对耐压玻璃容器内的气体进行分析,检测气体中的苯乙烯及乙苯的量;(6)将苯乙烯或乙苯与内标环戊醇一同溶解于二氯甲烷,将得到的溶解物供于前述气相色谱,实施气相色谱法,由此得到苯乙烯或乙苯的标准曲线;(7)根据标准曲线及对耐压玻璃容器内的气体分别实施的气相色谱的结果,通过以发泡成形体的重量为基准的重量比率(ppm)计算释放的苯乙烯及乙苯的重量。

[0174] 需要说明的是,气相色谱的条件设为如下所述。

[0175] 毛细管色谱柱:GL SCIENCES公司制Rtx-1

[0176] 柱温条件:以升温速度3°C/分钟从50°C升温至80°C后,以升温速度10°C/分钟从80°C升温至180°C

[0177] 载气:氮气。

[0178] 本发泡成形体优选为使用(2.发泡性树脂颗粒)一项记载的本发泡性树脂颗粒、或

通过(3.发泡性树脂颗粒的制造方法)一项记载的本制造方法制造的发泡性树脂颗粒制造发泡颗粒后,使用该发泡颗粒制造的发泡成形体。本发泡成形体优选为使用(4.发泡颗粒)一项记载的本发泡颗粒制造的发泡成形体。

[0179] 本发泡成形体优选耐热性优异。例如,将本发泡成形体用作保温材料、或作为汽车构件的照射日光的部分的材料时,本发泡成形体优选在90°C以上使用时的变形小。具体而言,将发泡倍率20倍的发泡成形体在90°C的条件下放置168小时时,放置前后的发泡成形体的尺寸变化率优选为-0.4%~0.4%,更优选为-0.35%~0.35%,进一步优选为-0.3%~0.3%,特别优选为-0.25%~0.25%以下。

[0180] 本发泡成形体的表层的平均弦长优选为50 μm 以上且小于100 μm ,更优选为50 μm ~90 μm ,进一步优选为50 μm ~80 μm ,特别优选为60 μm ~80 μm 。平均气泡直径为50 μm 以上时,(a)泡孔膜具有充分的厚度,因此发泡成形体对温度的尺寸变化变小,(b)可以减少VOC及总VOC的释放量,且(c)泡孔膜具有充分的厚度,因此泡孔膜不会因模内成形时的加压蒸气而熔融,因此发泡成形体的表面性良好。泡孔膜薄时,在90°C以上的环境下,有时发泡成形体会膨胀,发泡成形体的尺寸稳定性会变差。有时也将发泡成形体在高温环境下膨胀称作3次发泡。平均气泡直径小于100 μm 时,发泡成形体的表面性良好。

[0181] 本说明书中,“表层的平均弦长”是指存在于发泡成形体的表层的切断面的一条直线上的发泡颗粒的平均弦长。该平均弦长为使用投影发泡成形体的切断面而得到的照片并依据ASTM-D-2842-97进行测定而得到的值。对于该平均弦长,在投影发泡成形体的切断面而得到的照片中,任意选择10个存在于发泡成形体的表层的切断面的一条直线上的发泡颗粒,测定所述发泡颗粒各自的弦长,采用其平均值。在下述实施例中对表层的平均弦长的测定方法进行详细叙述。

[0182] 本发泡成形体的发泡倍率优选为5倍以上且小于40倍,更优选为10倍~35倍,进一步优选为15倍~30倍,特别优选为20倍~25倍。发泡成形体的发泡倍率(a)为5倍以上时,该发泡成形体具有轻量的优点,(b)小于40倍时,该发泡成形体具有强度优异的优点。

[0183] 此处,依次实施以下(1)~(3)计算发泡成形体的发泡倍率:(1)测定发泡成形体的尺寸,计算体积;(2)测定该发泡成形体的重量;(3)利用下式,计算发泡成形体的发泡倍率;

[0184] 发泡倍率(cm^3/g):发泡成形体的体积(cm^3)/发泡成形体的重量(g)

[0185] 即,本发明的一个实施方式包括以下的构成。

[0186] (1)一种发泡性树脂颗粒,其包含:含有苯乙烯单元及丙烯腈单元作为结构单元的基材树脂、和发泡剂,前述基材树脂中,(a)前述苯乙烯单元的含量为80.0重量份~84.5重量份,前述丙烯腈单元的含量为15.5重量份~20.0重量份,且(b)前述苯乙烯单元及前述丙烯腈单元的合计含量为100重量份,使前述发泡性树脂颗粒发泡至22倍而成的发泡颗粒的D2230/D1600为1.20以上,此处,前述D2230/D1600为对前述发泡颗粒的表面用基于全反射测定法的傅立叶变换红外光谱分析得到的红外吸收光谱中的、波长2230 cm^{-1} 的吸光度(D2230)与波长1600 cm^{-1} 的吸光度(D1600)的比。

[0187] (2)根据(1)所述的发泡性树脂颗粒,其中,苯乙烯的含量小于20ppm,且乙苯的含量为130ppm以下。

[0188] (3)一种发泡颗粒,其是将(1)或(2)所述的发泡性树脂颗粒发泡而成的。

[0189] (4)一种发泡成形体,其是将(3)所述的发泡颗粒进行模内成形而成的。

[0190] (5)根据(4)所述的发泡成形体,其中,苯乙烯的释放量小于1.00ppm,且乙苯的释放量小于10.5ppm。

[0191] (6)根据(4)或(5)所述的发泡成形体,其发泡倍率为5倍以上且小于40倍。

[0192] (7)一种发泡性树脂颗粒的制造方法,其包括:共聚工序,使包含苯乙烯单体及丙烯腈单体的单体混合物共聚;和发泡剂含浸工序,使发泡剂含浸于得到的共聚物,前述共聚工序还包括:(a)投入工序,将包含前述苯乙烯单体及前述丙烯腈单体的一部分的初始单体混合物投入容器内;和(b)添加工序,在前述初始单体混合物的聚合开始后,将前述丙烯腈单体的一部分添加至反应混合物中,前述共聚工序中,(a)前述苯乙烯单体的总用量为80.0重量份~84.5重量份,前述丙烯腈单体的总用量为15.5重量份~20.0重量份,且(b)前述苯乙烯单体及前述丙烯腈单体的合计用量为100重量份,前述添加工序中,添加至前述反应混合物中的前述丙烯腈单体的一部分的量为2.0重量份~5.0重量份。

[0193] (8)根据(7)所述的发泡性树脂颗粒的制造方法,其中,前述添加工序在聚合转化率达到85%后的任意时间点进行。

[0194] (9)根据(7)或(8)所述的发泡性树脂颗粒的制造方法,其中,前述投入工序中,前述初始单体混合物中的前述丙烯腈单体的一部分的量为12.0重量份~18.0重量份。

[0195] 实施例

[0196] 以下举出实施例及比较例,但本发明并不受这些限定。

[0197] 实施例及比较例所使用的聚合引发剂、阻燃剂、阻燃助剂、链转移剂及增塑剂如下。

[0198] 聚合引发剂(X):

[0199] 过氧化苯甲酰(NYPER BW(日油株式会社制))(10小时半衰期温度74°C)

[0200] 聚合引发剂(Y):

[0201] 叔丁基过氧化-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);及

[0202] 1,1-双(叔丁基过氧化)3,3,5-三甲基环己烷(ARKEMA Yoshitomi,Ltd.制)(10小时半衰期温度86°C)。

[0203] 阻燃剂:

[0204] 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));及

[0205] 六溴环十二烷(HBCD)。

[0206] 阻燃助剂:

[0207] 二枯基过氧化物(PERCUMYL D(日本油脂株式会社制));及

[0208] 2,3-二甲基-2,3-二苯基丁烷(NOFMER BC(日本油脂株式会社制))。

[0209] 链转移剂:

[0210] α -甲基苯乙烯二聚物(MSD(日本油脂株式会社制))。

[0211] 增塑剂:

[0212] 椰子油。

[0213] (大分子单体的制造方法)

[0214] 比较例6所使用的大分子单体基于日本特开2004-203932号公报的制造例2及实施

例2记载的方法制造。具体而言如下所述。

[0215] 实施例及比较例中,各种测定及评价方法如下所述。需要说明的是,“份”及“%”若无特别说明则为重量基准,分别表示“重量份”及“重量%”。

[0216] (聚合转化率的测定方法)

[0217] 依次实施以下(1)~(7)计算单体的聚合转化率:

[0218] (1)利用滤纸(型号21150(直径150mm)、ADVANTEC公司制)过滤容器内的反应混合物(例如水性悬浮液);(2)采集滤纸上得到的残渣,进行干燥;(3)将干燥的残渣(以下也称作干燥残渣。)与内标环戊醇一同溶解于二氯甲烷;(4)将得到的溶解物供于气相色谱(GC-2014、株式会社岛津制作所制),实施气相色谱法,检测该溶解物中的单体的量;(5)将共聚反应中使用的单体与内标环戊醇一同溶解于二氯甲烷,将得到的溶解物供于前述气相色谱,实施气相色谱法,由此得到共聚反应中使用的单体的标准曲线;(6)根据标准曲线及对溶解物分别实施的气相色谱的结果,通过以干燥残渣的重量为基准的重量比率(ppm)计算溶解物、即干燥残渣中的单体的重量;(7)以10000ppm为1%,使用得到的结果(干燥残渣中的单体的重量比率(ppm)),基于下式,计算聚合转化率;

[0219] 聚合转化率(%) = 100 - (干燥残渣中的单体的重量比率(ppm) / 10000)。

[0220] 需要说明的是,气相色谱的条件设为如下所述。

[0221] 毛细管色谱柱:GL SCIENCES公司制Rtx-1

[0222] 柱温条件:以升温速度3°C/分钟从50°C升温至80°C后,以升温速度10°C/分钟从80°C升温至180°C

[0223] 载气:氦气。

[0224] (发泡性树脂颗粒的重均分子量(Mw)的测定方法)

[0225] 将发泡性树脂颗粒0.02g溶解于四氢呋喃20cc制备试样。将该试样供于凝胶渗透色谱法(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.),测定发泡性树脂颗粒的重均分子量(Mw)。以标准聚苯乙烯的换算值的形式求出重均分子量。将得到的结果(重均分子量(Mw))示于表3。

[0226] (发泡性树脂颗粒中的苯乙烯及乙苯含量的测定方法)

[0227] 依次实施以下(1)~(4)计算发泡性树脂颗粒中的苯乙烯及乙苯各自的含量:(1)将发泡性树脂颗粒0.25g与内标环戊醇一同溶解于二氯甲烷20ml;(2)将得到的溶解物供于气相色谱(GC-2014、株式会社岛津制作所制),实施气相色谱法,检测该溶解物中的苯乙烯及乙苯的量;(3)将苯乙烯或乙苯与内标环戊醇一同溶解于二氯甲烷,将得到的溶解物供于前述气相色谱,实施气相色谱法,得到苯乙烯或乙苯的标准曲线;(4)根据标准曲线及对溶解物分别实施的气相色谱的结果,通过以发泡性树脂颗粒的重量为基准的重量比率(ppm)计算溶解物、即发泡性树脂颗粒所包含的苯乙烯单体及乙苯单体的重量。将得到的结果示于表3。

[0228] 需要说明的是,气相色谱的条件设为如下所述。

[0229] 毛细管色谱柱:GL SCIENCES公司制Rtx-1

[0230] 柱温条件:以升温速度3°C/分钟从50°C升温至80°C后,以升温速度10°C/分钟从80°C升温至180°C

[0231] 载气:氦气。

[0232] (发泡颗粒的制造方法)

[0233] 按以下(1)~(5)的顺序处理实施例及比较例所得到的发泡性树脂颗粒,得到发泡颗粒:(1)筛分发泡性树脂颗粒,分取粒径0.5mm~1.4mm的发泡性树脂颗粒;(2)将分取的发泡性树脂颗粒投入加压式的发泡机(例如大开工业株式会社制的BHP);(2)接着,以吹入蒸气压0.08MPa~0.10MPa将蒸气吹入发泡机内,且在0.01MPa~0.02MPa的范围内调整发泡机内的压力,由此将发泡机内的温度(发泡温度)设为100°C~104°C;(3)以该发泡温度加热发泡性树脂颗粒,由此使发泡性树脂颗粒发泡至倍率22倍或倍率42倍,得到发泡颗粒;(4)接着,将得到的发泡颗粒在25°C下放置12小时~24小时。

[0234] 对如上得到的发泡颗粒按以下的方法测定及评价发泡倍率、粘连性及D2230/D1600。需要说明的是,关于D2230/D1600,仅对发泡倍率22倍的发泡颗粒进行测定。

[0235] (发泡颗粒的发泡倍率的测定方法)

[0236] 依次实施以下(1)~(3)计算发泡颗粒的发泡倍率:(1)称量发泡颗粒10g,装入1000cm³的量筒中;(2)根据量筒的刻度测定10g发泡颗粒的体积;(3)利用下式,计算发泡颗粒的发泡倍率;

[0237] 发泡倍率(cm³/g):发泡颗粒的体积(cm³)/10g。

[0238] (粘连的测定及评价方法)

[0239] 粘连量是指利用上述的方法由发泡性树脂颗粒制造发泡颗粒时,发泡颗粒彼此在预发泡机内结合而产生的块的量。粘连量多时,使用发泡颗粒的模内成形工序中会发生发泡颗粒的填充不良。因此,粘连量少者较佳。

[0240] 将利用上述的方法得到的发泡颗粒的全部量置于网眼间隔1cm的金属丝网上,筛动金属丝网,使发泡颗粒通过金属丝网。测定金属丝网上残留的发泡颗粒的块的重量,用下式计算粘连量。

[0241] 粘连量(%)=发泡颗粒的块的重量/发泡颗粒的全部量的重量×100

[0242] 根据得到的粘连量,按以下的基准判断粘连性。将得到的结果(粘连性)示于表3。

[0243] ○(良好):小于0.05%

[0244] △(合格):小于0.01%且0.05%以上

[0245] ×(不良):0.1%以上。

[0246] (发泡颗粒的D2230/D1600的测定方法)

[0247] 从如上所述得到的发泡颗粒中采集任意10个发泡颗粒。对这10个发泡颗粒各自的表面在以下的条件下进行ATR-FTIR分析,得到红外吸收光谱。

[0248] 装置:在FTIR[株式会社岛津制作所制、FTIR-8400S]上连接有1次反射型全反射(ATR)测定装置[PIKE公司制、MIRacle]的装置

[0249] ATR棱镜(高折射率晶体种类):硒化锌(ZnSe)

[0250] 入射角:45°

[0251] 测定区域:4000cm⁻¹~600cm⁻¹

[0252] 检测器:DLATGS

[0253] 潜入深度:1.66

[0254] 反射次数:1次

[0255] 分辨率:4cm⁻¹

[0256] 累积次数:20次

[0257] 其他:以在不与试样接触的情况下测得的红外线吸收光谱为背景,实施了与测定光谱无关的处理。

[0258] 需要说明的是,ATR-FTIR分析中,根据试样与高折射率晶体的密合程度,由测定得到的红外线吸收光谱的强度会变化。因此,以 1600cm^{-1} 的吸光度成为 $0.05 \sim 0.10$ 的方式调节试样与高折射率晶体的密合程度进行测定。

[0259] 此处,测定发泡颗粒的表面时,使发泡颗粒的表面直接与ATR棱镜密合来测定。

[0260] 根据如上得到的红外线吸收光谱,求出 2230cm^{-1} 的吸光度(D2230)与 1600cm^{-1} 的吸光度(D1600)的吸光度比(D2230/D1600)。此处,对于任意10个发泡颗粒各自的表面进行ATR-FTIR分析并得到红外吸收光谱,因此吸光度比(D2230/D1600)的结果也得到10个。10个吸光度比(D2230/D1600)之中,排除最小的吸光度比及最大的吸光度比。然后,将残留的8个吸光度比的相加平均作为得到的使发泡性树脂颗粒发泡至22倍而成的发泡颗粒的D2230/D1600。将得到的结果示于表3。

[0261] 需要说明的是,实施例4及实施例6中,直到发泡性树脂颗粒的制造为止均与实施例5相同,在使用得到的发泡性树脂颗粒的发泡颗粒的制造及其后与实施例5不同。即,实施例4及实施例6的发泡性树脂颗粒与实施例5的发泡性树脂颗粒相同,发泡颗粒及发泡成形体与实施例5不同。因此,使实施例4及6的发泡性树脂颗粒发泡至22倍而成的发泡颗粒的D2230/D1600与实施例5相同,因此表3中省略记载并记作“-”。

[0262] 发泡成形体的制造方法如下所述。

[0263] (发泡成形体的制造方法)

[0264] 使用成形机“DAISEN Co.,Ltd制、KR-57”,以吹入蒸气压 $0.05\text{MPa} \sim 0.08\text{MPa}$ 、加热时间10秒~20秒,对得到的发泡颗粒进行模内成形,由此得到发泡倍率(体积倍率)为20倍或40倍且长度400mm、宽度350mm、厚度20mm的平板状的发泡成形体。

[0265] 对得到的发泡成形体,按以下的方法,评价发泡倍率、苯乙烯及乙苯释放量、表层的平均弦长及耐热性。

[0266] (发泡成形体的发泡倍率的测定方法)

[0267] 依次实施以下(1)~(3)计算发泡成形体的发泡倍率:(1)测定发泡成形体的尺寸,计算体积;(2)测定该发泡成形体的重量;(3)利用下式,计算发泡成形体的发泡倍率;

[0268] 发泡倍率(cm^3/g):发泡成形体的体积(cm^3)/发泡成形体的重量(g)

[0269] (苯乙烯及乙苯自发泡成形体的释放量的测定方法)

[0270] 依次实施以下(1)~(7)计算苯乙烯及乙苯自发泡成形体的释放量(即VOC释放量):(1)准备0.025g的发泡成形体;(2)将该发泡成形体投入至容积20ml的耐压玻璃容器;(3)将该耐压玻璃容器设置于与株式会社岛津制作所制的气相色谱(GC-2014)连接的株式会社岛津制作所制的顶空进样器(HS-10);(4)利用HS-10,将耐压玻璃容器在 60°C 下放置2小时;(5)2小时后,使用株式会社岛津制作所制的气相色谱(GC-2014)分析耐压玻璃容器内的气体,检测气体中的苯乙烯及乙苯的量;(6)将苯乙烯或乙苯与内标环戊醇一同溶解于二氯甲烷,将得到的溶解物供于前述气相色谱,实施气相色谱法,由此得到苯乙烯或乙苯的标准曲线;(7)根据标准曲线及对耐压玻璃容器内的气体分别实施的气相色谱的结果,通过以发泡成形体的重量为基准的重量比率(ppm)计算释放的苯乙烯及乙苯的重量。将得到的结

果示于表3。

[0271] 需要说明的是,气相色谱的条件如下所述。

[0272] 毛细管色谱柱:GL SCIENCES公司制Rtx-1

[0273] 柱温条件:以升温速度3°C/分钟从50°C升温至80°C后,以升温速度10°C/分钟从80°C升温至180°C

[0274] 载气:氦气。

[0275] (表层的平均弦长的测定方法)

[0276] 依据ASTM-D-2842-97,使用对发泡成形体的切断面进行投影而得到的照片,测定发泡成形体的每个发泡颗粒的平均弦长。具体而言,在对发泡成形体的切断面进行投影而得到的照片中,根据存在于发泡成形体的表层的切断面的一条直线上的发泡颗粒测定平均弦长。需要说明的是,任意选择10个存在于发泡成形体表层的气泡颗粒,将该发泡颗粒各自的弦长的平均作为最终的数值(平均弦长)。

[0277] (熔接性评价)

[0278] 如下计算熔接率:(1)使发泡成形体断裂;(2)观察断裂面,在观察视野中存在的全部颗粒(100%)中,计测颗粒发生断裂而非颗粒界面断裂的颗粒个数;(3)使用得到的结果,基于下式,计算熔接率;

[0279] 熔接率(%) = (颗粒发生断裂而非颗粒界面断裂的颗粒个数) / 观察视野中存在的总颗粒数 × 100。

[0280] 基于以下的基准,根据得到的熔接率,评价发泡成形体的耐热性。

[0281] ◎ (优异):熔接率为90%以上

[0282] ○ (良好):熔接率为70%以上、且小于90%

[0283] × (不良):熔接率小于70%。

[0284] (耐热性评价)

[0285] 如下,计算将发泡成形体在90°C的条件下放置168小时时的、放置前后的发泡成形体的尺寸变化率,由此评价发泡成形体的耐热性。

[0286] 使发泡倍率20倍或40倍的气泡成形体在60°C下干燥24小时。之后,从发泡成形体切出长度150、宽度150、厚度20mm的样品片。针对样品片,分别对长度方向的长度和宽度方向的长度各自测定3处,由此求出初始的尺寸(D)。之后,将发泡成形体在90°C的干燥机内放置168小时,放置后进行同样的测定,求出90°C干燥后的尺寸(E)。利用下式计算尺寸变化率。基于尺寸变化率的绝对值,按下述的基准评价耐热性。将尺寸变化率的绝对值及耐热性的评价结果示于表3。

[0287] 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)大于干燥后的尺寸(E),即表示发泡成形体收缩。另外,尺寸变化率为负值时,表示干燥后的尺寸(E)大于初始的尺寸(D),即表示发泡成形体膨胀。

[0288] 尺寸变化率(%) = $(D - E) / (D) \times 100$

[0289] ◎ (优异):尺寸变化率的绝对值为0.3以下

[0290] ○ (良好):尺寸变化率的绝对值大于0.3且为0.4以下

[0291] △ (合格):尺寸变化率的绝对值大于0.4且为0.5以下

[0292] × (不良):尺寸变化率的绝对值大于0.5

[0293] (实施例1~8、比较例1~6)

[0294] 在带搅拌机的6L高压釜中投入水110重量份、磷酸三钙(分散剂)0.105重量份、 α -烯烴磺酸钠(表面活性剂)0.0075重量份、及表1及2记载的量的聚合引发剂、阻燃剂、阻燃助剂、链转移剂及增塑剂。用真空泵对高压釜内进行脱气至表压成为0.06MPa。

[0295] 之后,利用搅拌机,开始高压釜内的投入原料的搅拌。边搅拌投入原料,边进一步将表1及2记载的量的初始投入原料栏的苯乙烯、丙烯腈及大分子单体投入高压釜内。之后,利用搅拌机将高压釜内的投入原料搅拌30分钟。之后,将高压釜内的温度升温至90°C,将高压釜内的温度在表1及2记载的“第1聚合工序的聚合温度”下保持“第1聚合工序的聚合时间”的期间,由此实施第1聚合工序。

[0296] 在第1聚合工序的中途,从第1聚合工序的开始起经过表1及2记载的“添加时的聚合时间”后,以表1及2记载的量,将表1及2的添加工序栏的添加的单体中记载的单体添加至高压釜内。利用上述的方法测定在将添加的单体中记载的单体添加至高压釜内时的、高压釜内的初始投入原料栏的单体进行共聚的比率、即聚合转化率。将结果示于表1及2记载的“添加时的聚合转化率”。

[0297] 第1聚合工序结束后,即经过表1及2记载的“第1聚合工序的聚合时间”后,(i)将富正丁烷(正丁烷重量份/异丁烷重量份=70/30)5重量份投入高压釜内,且(ii)在表1及2记载的“第2聚合工序的聚合温度”下保持“第2聚合工序的聚合时间”的期间,由此与第2聚合工序一同实施发泡剂含浸工序。即,表1及2示出的“第2聚合工序的聚合温度”及“第2聚合工序的聚合时间”分别为发泡剂含浸工序的含浸温度及含浸时间。之后,将高压釜内的温度冷却至40°C,进行脱水。进而,在40°C下实施干燥工序,由此得到发泡性树脂颗粒。对得到的发泡性树脂颗粒进行上述的各种测定及评价,将其结果记载于表3。

[0298] [表1]

[0299] (表1)

[0300]

				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		
配方	初始投入原料	单体	苯乙烯	重量份	80.0	83.0	82.0	80.0	80.0	80.0	84.5	82.0	
			丙烯腈	重量份	17.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	12.5	15.0	
			大分子单体	重量份	0	0	0	0	0	0	0	0	0
			苯乙烯单体的配混量(重量份)中的乙苯单体的量	$\times 10^{-4}$ 重量份	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	添加工序	添加的单体	丙烯腈	重量份	3.0	2.0	3.0	5.0	5.0	5.0	3.0	3.0	
			添加时的聚合转化率	%	93.5	91.0	91.2	91.8	91.8	91.8	90.8	94.4	
			添加时的聚合时间	小时	5	5	5	5	5	5	5	6	
	聚合引发剂	聚合引发剂(X)	过氧化苯甲酰	重量份	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	
			聚合引发剂(Y)	叔丁基过氧化-2-乙基己基单碳酸酯	重量份	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29
				1, 1-双(叔丁基过氧化)3, 3, 5-三甲环己烷	重量份	-	-	-	-	-	-	-	-
	阻燃剂		四溴双酚A-双(2, 3-二溴-2-甲基丙基)醚	重量份	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	
			六溴环十二烷	重量份	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	阻燃助剂		二枯基过氧化物	重量份	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	
			2, 3-二甲基-2, 3-二苯基丁烷	重量份	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	链转移剂		α -甲基苯乙烯二聚物	重量份	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.2	0.4	
	增塑剂		椰子油	重量份	-	-	-	-	-	-	-	-	
	聚合条件	第1聚合工序的聚合温度			°C	90	90	90	90	90	90	90	
		第1聚合工序的聚合时间			小时	6	6	6	6	6	6	7	
		第2聚合工序的聚合温度			°C	114	114	114	114	114	114	114	
		第2聚合工序的聚合时间			小时	5	5	5	5	5	5	5	

[0301] [表2]

[0302] (表2)

[0303]

				比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4	比较例 5	比较例 6	
配方	初始 投入 原料	单体	苯乙烯	重量份	80.0	87.0	85.0	80.0	85.0	78.3
			丙烯腈	重量份	19.0	10.0	10.0	20.0	15.0	15.0
			大分子单体	重量份	0	0	0	0	0	5.5
			苯乙烯单体的 配混量(重量份) 中的乙苯单体的量	$\times 10^{-4}$ 重量份	100	100	100	100	100	100
	添加 工序	添加的 单体	丙烯腈	重量份	1.0	3.0	5.0	0	0	1.25
			添加时的聚合转化率	%	93.7	88.9	90.0	—	—	92.2
			添加时的聚合时间	小时	5	5	5	—	—	6
	聚合 引发剂	聚合 引发剂 (X)	过氧化苯甲酰	重量份	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.35
			叔丁基过氧化 -2-乙基己基 单碳酸酯	重量份	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29	—
		聚合 引发剂 (Y)	1, 1-双(叔丁基 过氧化) 3, 3, 5- 三甲基环己烷	重量份	—	—	—	—	—	0.21
	阻燃剂		四溴双酚 A-双 (2, 3-二溴-2- 甲基丙基)醚	重量份	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	—
			六溴环十二烷	重量份	—	—	—	—	—	0.75
	阻燃助剂		二枯基过氧化物	重量份	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	—
			2, 3-二甲基- 2, 3-二苯基丁烷	重量份	—	—	—	—	—	0.21
	链转移剂		α -甲基苯乙烯 二聚物	重量份	0.6	0.2	0.2	0.6	0.4	0.2
	增塑剂		椰子油	重量份	—	—	—	—	—	1
	聚合 条件	第1聚合工序的聚合温度		°C	90	90	90	90	90	85
		第1聚合工序的聚合时间		小时	6	6	6	5	5	6
		第2聚合工序的聚合温度		°C	114	114	114	114	114	114
		第2聚合工序的聚合时间		小时	5	5	5	8	8	5

[0304] [表3]

[0305]

(表3)

物性	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		比较例 1		比较例 2		比较例 3		比较例 4		比较例 5		比较例 6		
	发泡性树脂颗粒	发泡颗粒	发泡性树脂颗粒	发泡颗粒	发泡性树脂颗粒	发泡颗粒	发泡性树脂颗粒	发泡颗粒	发泡性树脂颗粒	发泡颗粒	发泡性树脂颗粒	发泡颗粒	发泡性树脂颗粒	发泡颗粒	发泡性树脂颗粒	发泡颗粒	发泡性树脂颗粒	发泡颗粒	发泡性树脂颗粒	发泡颗粒	发泡性树脂颗粒	发泡颗粒	发泡性树脂颗粒	发泡颗粒	发泡性树脂颗粒	发泡颗粒	发泡性树脂颗粒	发泡颗粒	发泡性树脂颗粒
重均分子量 (Mw)		×10 ⁴		19.2		18.9		20.4		20.3		20.3		20.3		20.1		19.5		21.1		19.9		19.4		19.8		23.0	
苯乙烯含量		ppm		ND		ND		ND		ND		ND		ND		ND		ND		ND		ND		ND		ND		100	
乙苯含量		ppm		97		98		98		98		98		97		98		97		98		98		98		98		97	
发泡倍率		cm ³ /g		22		22		22		22		22		22		22		22		22		22		22		22		22	
D2230/D1600		-		1.47		1.23		1.43		1.91		-		1.27		1.73		1.14		0.98		1.19		0.8		0.54		1.03	
粘连性		-		○		○		○		○		○		○		○		○		○		○		○		○		○	
发泡倍率		cm ³ /g		20		20		10		20		20		20		20		20		20		20		20		20		20	
苯乙烯释放量		ppm		0.72		0.90		0.77		0.8		0.8		0.89		0.56		1.10		1.30		1.00		2.40		4.10		16.00	
乙苯释放量		ppm		8.0		10.0		8.5		6.5		6.5		10.0		6.0		11.0		15.0		10.5		18.0		22.0		13.0	
平均弦长		μm		55		60		60		55		55		65		60		60		70		75		60		100		70	
熔接率		-		◎		◎		◎		◎		◎		◎		○		◎		◎		◎		◎		◎		◎	
90°C 耐热性		绝对值		0.25		0.34		0.27		0.08		0.14		0.31		0.20		0.40		0.55		0.41		0.36		0.60		0.48	
		-		◎		○		◎		◎		◎		○		◎		○		x		△		○		x		△	

[0306] 根据表3可知,本发明的一个实施方式的实施例1~8的发泡性树脂颗粒的苯乙烯含量及乙苯含量少。另外可知,实施例1~8的发泡成形体的苯乙烯释放量小于1.00ppm,乙苯释放量小于10.5ppm。另外可知,使实施例1~8的发泡性树脂颗粒发泡至22倍而成的发泡颗粒的D2230/D1600为1.20以上,满足基准。另外可知,实施例1~8的发泡颗粒的粘连性为

○(良好),且实施例1~8的发泡成形体的90°C耐热性为○(良好)或◎(优异)。

[0307] 另一方面,比较例1~6在本发明的一个实施方式的范围外,因此可知比较例1~6的发泡成形体的苯乙烯释放量为1.00ppm以上,乙苯释放量为10.5ppm以上。另外,比较例2及5的发泡成形体的90°C耐热性为×(不良)。

[0308] 产业上的可利用性

[0309] 通过本发明的一个实施方式,可以提供VOC含量少的发泡性树脂颗粒及该发泡性树脂颗粒的制造方法、及VOC释放量少的发泡成形体。因此,本发明的一个实施方式可以适宜地利用于汽车领域及建材领域中。