

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015年9月17日(17.09.2015)



(10) 国際公開番号

WO 2015/137363 A1

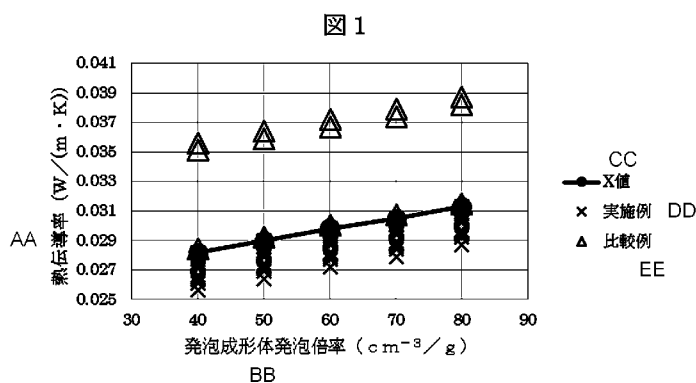
- (51) 国際特許分類:
C08J 9/232 (2006.01) C08K 5/136 (2006.01)
C08K 3/04 (2006.01) C08L 25/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/057066
- (22) 国際出願日: 2015年3月10日(10.03.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2014-046632 2014年3月10日(10.03.2014) JP
特願 2014-046633 2014年3月10日(10.03.2014) JP
- (71) 出願人: 株式会社カネカ (KANEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒5308288 大阪府大阪市北区中之島2-3-18 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 丸橋 正太郎 (MARUHASHI Shotaro); 〒5660072 大阪府摂津市鳥飼西5-1-1 株式会社カネカ内 Osaka (JP). 矢野 義仁 (YANO Yoshihito); 〒5660072 大阪府摂津市鳥飼西5-1-1 株式会社カネカ内 Osaka (JP). 坂本 晃宏 (SAKAMOTO Akihiro); 〒5660072 大阪府摂津市鳥飼西5-1-1 株式会社カネカ内 Osaka (JP). 大原 洋一 (OHARA Yoichi); 〒5660072 大阪府摂津市鳥飼西5-1-1 株式会社カネカ内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 柳野 隆生, 外 (YANAGINO Takao et al.); 〒5320003 大阪府大阪市淀川区宮原1-15-1、ノスクマードビル Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

[続葉有]

(54) Title: STYRENE-BASED RESIN FOAM-MOLDED ARTICLE AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 発明の名称: スチレン系樹脂発泡成形体及びその製造方法

[図1]



AA Thermal conductivity
BB Foaming ratio of foam-molded article
CC X value
DD Example
EE Comparative example

(57) Abstract: Provided are: foamable styrene-based resin particles in which styrene-based resin particles contain a foaming agent, the foamable styrene-based resin particles characterized by containing 3-8 wt% of graphite, the graphite having an average particle diameter of 3-7 μm and a specific surface area of at least 1.55 m^2/cm^3 ; a method for manufacturing the foamable styrene-based resin particles; pre-foamed particles; and a styrene-based resin foam-molded article and a method for manufacturing the same.

(57) 要約: スチレン系樹脂粒子に発泡剤を含有させた発泡性スチレン系樹脂粒子であって、前記発泡性スチレン系樹脂粒子はグラファイトを3~8重量%含有し、前記グラファイトが平均粒径3~7 μm 、かつ比表面積1.55 m^2/cm^3 以上であることを特徴とする発泡性スチレン系樹脂粒子及びその製造方法、予備発泡粒子、スチレン系樹脂発泡成形体及びその製造方法を提供する。



(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,

SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称： スチレン系樹脂発泡成形体及びその製造方法

技術分野

- [0001] 本発明は、発泡性スチレン系樹脂粒子、その製造方法、発泡性スチレン系樹脂粒子を予備発泡した予備発泡粒子、予備発泡粒子を成形したスチレン系樹脂発泡成形体及びその製造方法に関するものである。
- [0002] 発泡性スチレン系樹脂粒子を用いて得られるスチレン系樹脂発泡成形体は、軽量性、断熱性、緩衝性などのバランスに優れた発泡体として従来から食品容器箱、保冷箱、緩衝材、そして、住宅などの断熱材として広く利用されている。
- [0003] 近年、地球温暖化などの諸問題に関連し、住宅など建築物の断熱性向上による省エネルギー化が志向されつつあり、スチレン系樹脂発泡成形体の需要拡大が期待されるとともに、さらなる断熱性の向上について種々の検討がなされている。
- [0004] 一方、スチレン系樹脂発泡成形体は断熱材としてはグラスウール等他素材との競合市場であり、徹底したコストダウンが求められている。発泡倍率40倍以上のスチレン系樹脂発泡成形体は発泡倍率が大きくなるほど熱伝導率が大きくなり、断熱性としては悪化するため、発泡倍率が40倍以上と高くかつ熱伝導率が低いスチレン系樹脂発泡成形体が望まれていた。より熱伝導率が低いスチレン系樹脂発泡成形体であれば発泡倍率をより高くしても発泡倍率の低い従来のスチレン系樹脂発泡成形体と同等の断熱性が得られ、原料である発泡性スチレン系樹脂粒子の使用量を減らし得ること等から、断熱材を安価に製造することができる。
- [0005] また、スチレン系樹脂発泡成形体に含有される熱伝導率低減効果のあるブタン、ペンタンなどの発泡剤が時間経過と共にスチレン系樹脂発泡成形体から逸散して大気（空気）と置換されるためにスチレン系樹脂発泡成形体の熱伝導率は時間経過と共に大きくなり、時間経過により断熱性は悪化することが知られている。

- [0006] そのため、スチレン系樹脂発泡成形体に含有されるブタン、ペンタンなどの発泡剤が空気に置換された後も熱伝導率を低く維持することが求められている。
- [0007] スチレン系樹脂発泡成形体の断熱性向上に関しては、例えば、特許文献1には、重量平均分子量30～60万、かつメルトフロー測定時の膨張割合を所定の範囲としたスチレン系樹脂粒子に発泡剤を含有させてなり、嵩密度0.02～0.009 g/cm³及び平均気泡膜厚0.8～2.5 μmのスチレン系樹脂発泡成形体を与える発泡性スチレン系樹脂粒子が提案されている。
- [0008] 特許文献1の発明によれば従来のスチレン系樹脂発泡成形体と比較して低い熱伝導率を得ることができるが、市場の要求を満足させる断熱性には至っていない。
- [0009] また、スチレン系樹脂発泡成形体にグラファイト等の輻射伝熱抑制剤を使用する方法が知られている。輻射伝熱抑制剤とは、発泡成形体中を伝わる伝熱機構のうち輻射伝熱を抑制することができる物質であって、樹脂、発泡剤、セル構造、及び密度が同一である発泡成形体において、輻射伝熱抑制剤を添加することによって、無添加系と比較して、熱伝導率を低くする効果を有する物質をいう。
- [0010] 特許文献2には、処理により35 g/L又はこれより小さい密度を有する発泡体をもたらすことができ、かつ均齊に分布されたグラファイト粉末を含有することを特徴とする、発泡性スチレン系樹脂粒子が提案されている。グラファイト粉末を用いた際の問題点として難燃性の低下があり、これに対して、難燃化剤として、70重量%又はこれより多い臭素分を有する有機臭素化合物を該発泡性スチレン系樹脂粒子に含有させる技術が提案されている。
- [0011] 特許文献3には、密度が10～100 kg/m³、独立気泡率が60%以上、平均気泡径が20～1000 μmであり、グラファイト粉を0.05～9重量%含有し、該グラファイト粉は、アスペクト比が5以上、体積平均粒子径（50%粒子径）0.1～100 μm、比表面積0.7 m²/cm³以上、90%粒子径を10%粒子径で除した値1～20である、スチレン系樹脂発

泡成形体が示唆されている。しかしながら、特許文献3の最も好ましい実施形態である実施例で用いられるグラファイトは比表面積が最大でも $1.50 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ であり、特許文献3には比表面積 $1.50 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ を超えるグラファイトの使用を一切記載されていない。

[0012] 特許文献4には、グラファイト粒子を含有したスチレン系樹脂マイクロペレットに、炭素数6～10の芳香族炭化水素の存在下で、スチレン系単量体をシード重合すると同時に発泡剤を投入する発泡性スチレン系樹脂粒子の製造方法が提案されている。

[0013] 特許文献5には、ポリスチレン系樹脂、難燃剤、グラファイト及び揮発性発泡剤を含む樹脂組成物を押出機内で溶融混練し、得られた溶融混練物をダイから加圧された水中に押し出し、押し出された溶融混練物を切断することにより発泡性スチレン系樹脂粒子を製造する方法が提案されている。

[0014] 特許文献6は、平均粒径が $50 \mu\text{m}$ を超えるグラファイトを0.1～25質量%含有する発泡性スチレン系樹脂粒子を提案している。特許文献7は、表層部の難燃剤含有量を全体としての難燃剤含有量よりも多くした発泡性スチレン系樹脂粒子を提案している。特許文献8は、グラファイト0.1～25質量%及びペンタンと水との混合物である揮発性発泡剤を含有し、嵩密度が 600 g/L を超える発泡性スチレン系樹脂粒子を提案している。特許文献9は、グラファイトを3～15重量%含有し、全体としてのグラファイト含有量を表層部のグラファイト含有量よりも多くした発泡性スチレン系樹脂粒子を提案している。

[0015] 特許文献10は、スチレン及び必要に応じてスチレンに共重合可能なモノマー化合物をグラファイト粒子の存在下に懸濁水性液中で重合させ、重合前、重合中又は重合後に発泡剤を添加する、発泡性スチレン系樹脂粒子の製造方法を提案している。特許文献11は、グラファイト及びノニオン性界面活性剤の存在下に懸濁水性液中で重合され、DIN52612に準じて 10°C で測定した熱伝導率が $32 \text{ mW/m} \cdot \text{K}$ 未満、及び密度が 25 g/L 未満である、発泡性スチレン系樹脂粒子の製造方法を提案している。

[0016] 特許文献 2 ～ 11 の発明では熱の伝搬を抑制するグラファイトを含有することで従来のスチレン系樹脂発泡成形体よりも熱伝導率を低下させており、断熱性を向上させている。しかし、市場ではスチレン系樹脂発泡成形体の徹底した低コスト化が求められており、さらに高発泡倍率で熱伝導率が低いスチレン系樹脂発泡成形体が要求されている。特に長時間経過後にボタン、ペタン等が空気に置換されても熱伝導率が低いスチレン系樹脂発泡成形体が求められており、これらの発明ではこの期待には応えられていない。

[0017] 一方、発泡性スチレン系樹脂粒子からスチレン系樹脂発泡成形体を製造する方法としては、該樹脂粒子を所定の発泡倍率に発泡させて予備発泡粒子とし、この予備発泡粒子を用いて成形を行なう予備発泡法が一般的である。

[0018] この予備発泡法には大別して連続法とバッチ法とがある。連続法では、大気圧下、予備

発泡機の缶内に発泡性スチレン系樹脂粒子を攪拌下に連続的に投入しつつ、予備発泡機下部から缶内への水蒸気の供給により該樹脂粒子を所定の発泡倍率を有する予備発泡粒子とし、得られた予備発泡粒子を予備発泡機の上部から取り出す。バッチ法では、予備発泡機の缶内に発泡性スチレン系樹脂粒子を投入し、缶内を攪拌しながら予備発泡機下部から缶内への水蒸気供給により該樹脂粒子を所定の発泡倍率を有する予備発泡粒子とした後、水蒸気供給を停止し、空気を吹き込んで冷却及び乾燥し、得られた予備発泡粒子を予備発泡機から取り出す。バッチ法には、大気圧下で予備発泡を実施する常圧発泡法と、予備発泡機の缶内を加圧状態にして予備発泡を実施する加圧発泡法とがある。以下において特に断らない限り、圧力はゲージ圧を意味する。

[0019] しかしながら、従来の予備発泡法において、スチレン系樹脂発泡成形体の熱伝導率の一層の低下を図る目的で、輻射伝熱抑制効果を有するグラファイトを含有する発泡性スチレン系樹脂粒子を用いた場合、グラファイトを主因として予備発泡時に予備発泡粒子中のセル膜に穴が開き易くなり、発泡倍率 $65 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上の予備発泡粒子を得ることは非常に困難である。また、発泡条件を調整して発泡倍率 $65 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上の予備発泡粒子を得た場合でも

、該予備発泡粒子を発泡成形したスチレン系樹脂発泡成形体は表面美麗性に劣るという問題がある。発泡倍率の低下は、スチレン系樹脂発泡成形体の軽量性をも損なう。

[0020] また、発泡倍率の高い予備発泡粒子を得る技術として、二段発泡法が知られている。二段発泡法とは、発泡性スチレン系樹脂粒子に一段目の予備発泡を施して発泡倍率をある程度高めた発泡粒子を得、これを養生してその内部に空気を導入した後、二段目の予備発泡により発泡倍率をさらに高めた予備発泡粒子を得る方法である。二段発泡法には、一段目の予備発泡終了後に、得られた発泡粒子を予備発泡機の缶内で養生する方法と、得られた発泡粒子を一旦予備発泡機から取り出して養生した後、再度予備発泡機に投入する方法とがある。

[0021] 二段発泡法を利用すれば、グラファイトを含有するスチレン系樹脂組成物からなる発泡性スチレン系樹脂粒子を用いた場合でも、発泡倍率 $65 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上の予備発泡粒子を容易に得ることができる。しかしながら、二段階の予備発泡（加熱発泡）により、予備発泡粒子中にてセル膜に穴が開いた気泡の数が顕著に増加することから、該予備発泡粒子を成形したスチレン系樹脂発泡成形体は、独立気泡率の低下等に基づいて比較的高い熱伝導率を示すと共に、表面美麗性の低下や、その内部での予備発泡粒子同士の融着不良による機械特性の低下といった問題をも有している。

[0022] したがって、グラファイトを3～8重量%と比較的高含有するスチレン系樹脂からなる発泡性スチレン系樹脂粒子を用い、従来の予備発泡法によりスチレン系樹脂発泡成形体を製造した場合、低熱伝導率や高い独立気泡率等に基づく顕著に優れた断熱性と、高発泡倍率（特に発泡倍率 $65 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上）等に基づく非常に高い軽量性とを併せ持ち、低熱伝導率が長期にわたって維持され、さらに良好な表面美麗性を持つスチレン系樹脂発泡成形体を得ることは非常に困難である。また、このようなスチレン系樹脂発泡成形体が市場に上梓されていないのが現状である。

先行技術文献

特許文献

- [0023] 特許文献1：特開2002-284917号公報
特許文献2：特表2001-525001号公報
特許文献3：特開2005-2268号公報
特許文献4：特表2009-536687号公報
特許文献5：特開2013-75941号公報
特許文献6：特表2002-530450号公報
特許文献7：特開2004-346281号公報
特許文献8：特表2005-506390号公報
特許文献9：特開2013-209608号公報
特許文献10：特表2001-522383号公報
特許文献11：特表2008-502750号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0024] 本発明の目的は、より高発泡倍率で熱伝導率が低い、断熱性の高いスチレン系樹脂発泡成形体を与えうる発泡性スチレン系樹脂粒子、予備発泡粒子、及び発泡性スチレン系樹脂粒子の製造方法、並びに、より高発泡倍率で熱伝導率が低い、断熱性の高いスチレン系樹脂発泡成形体及びその製造方法を提供することである。

課題を解決するための手段

- [0025] 本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、熱伝導率が製造当初から長期間にわたって非常に低く、断熱性が高いスチレン系樹脂発泡成形体及びその製造方法を見出し、本発明を完成するに至った。特に、本発明者らは、本発明のスチレン系樹脂発泡成形体の製造方法によれば、グラファイトを3～8重量%と高含有する発泡性スチレン系樹脂粒子を用いるにもかかわらず、所定の条件で予備発泡を行なうことにより、スチレン系樹脂発泡体の表面美麗性を損なうことなく、高発泡倍率及び高独立気泡率、低熱

伝導率で、熱伝導率の経時的な上昇が顕著に抑制され、断熱性が長期的に高い、スチレン系樹脂発泡成形体が見出されることを見出した。

[0026] すなわち、本発明は、(1)～(4)の発泡性スチレン系樹脂粒子、(5)の予備発泡粒子、(6)のスチレン系樹脂発泡成形体、(7)～(10)の発泡性スチレン系樹脂粒子の製造方法、(11)～(17)のスチレン系樹脂発泡成形体、及び(18)～(31)のスチレン系樹脂発泡成形体の製造方法を提供する。

[0027] (1) スチレン系樹脂粒子に発泡剤を含有させた発泡性スチレン系樹脂粒子であって、発泡性スチレン系樹脂粒子はグラファイトを3～8重量%含有し、グラファイトが平均粒径3～7 μm 、かつ比表面積1.55 m^2/cm^3 以上であることを特徴とする発泡性スチレン系樹脂粒子。

(2) グラファイトの、90%粒径を10%粒径で除した値が2.5以上である上記(1)の発泡性スチレン系樹脂粒子。

(3) 臭素系難燃剤を含有し、スチレン系樹脂発泡成形体とした場合の臭素含有量が0.8～2.5重量%である上記(1)又は(2)の発泡性スチレン系樹脂粒子。

(4) 発泡剤が炭素数4～5の炭化水素からなり、発泡剤の含有量がスチレン系樹脂100重量部に対して4～10重量部である上記(1)～(3)のいずれかの発泡性スチレン系樹脂粒子。

(5) 上記(1)～(4)のいずれかの発泡性スチレン系樹脂粒子を予備発泡させた予備発泡粒子。

(6) 上記(5)の予備発泡粒子を成形したスチレン系樹脂発泡成形体。

(7) 上記(1)～(4)のいずれかの発泡性スチレン系樹脂粒子の製造方法。

(8) 上記(7)の発泡性スチレン系樹脂粒子の製造方法であって、スチレン系樹脂とグラファイトを押出機で熔融混練し、コールドカット法またはホットカット法を用いてスチレン系樹脂ペレットを得た後、スチレン系樹脂ペレットを水中に懸濁させると共に、発泡剤を含有させることを特徴とする

発泡性スチレン系樹脂粒子の製造方法。

(9) 上記(7)の発泡性スチレン系樹脂粒子の製造方法であって、スチレン系樹脂とグラファイトと発泡剤とを押出機で熔融混練し、押出機先端に取り付けられた小孔を有するダイスを通じて加圧循環水で満たされたカッターチャンバー内に押し出し、押し出直後から回転カッターにより切断すると共に、加圧循環水により冷却固化することを特徴とする発泡性スチレン系樹脂粒子の製造方法。

(10) 上記(7)の発泡性スチレン系樹脂粒子の製造方法であって、スチレンをグラファイト存在下に懸濁水溶液中で重合させ、重合前及び／又は重合中及び／又は重合後に、発泡剤を含浸させることを特徴とする発泡性スチレン系樹脂粒子の製造方法。

[0028] (11) 発泡性スチレン系樹脂粒子を予備発泡して予備発泡粒子とし、予備発泡粒子を型内成形して製造されたスチレン系樹脂発泡成形体であって、スチレン系樹脂発泡成形体はグラファイトを3～8重量%含有し、スチレン系樹脂発泡成形体を平均温度23℃、温度差20℃で測定した熱伝導率A (W/m・K)と発泡倍率B (cm³/g)の間に式1の関係を有することを特徴とするスチレン系樹脂発泡成形体。

$$\text{式1: } A \leq 0.0251 + 0.0000776 \times B$$

(12) 発泡性スチレン系樹脂粒子を予備発泡して予備発泡粒子とし、予備発泡粒子を型内成形して製造されたスチレン系樹脂発泡成形体であって、スチレン系樹脂発泡成形体はグラファイトを3～8重量%含有し、スチレン系樹脂発泡成形体を50℃で30日間乾燥した後に平均温度23℃、温度差20℃で測定した熱伝導率C (W/m・K)と発泡倍率D (cm³/g)の間に式2の関係を有することを特徴とするスチレン系樹脂発泡成形体。

$$\text{式2: } C \leq 0.0276 + 0.0000776 \times D$$

(13) 発泡倍率が40 (cm³/g)以上である上記(11)又は(12)のスチレン系樹脂発泡成形体。

(14) 発泡性スチレン系樹脂粒子が平均粒径3～7 μmのグラファイト

を含有する上記（１１）～（１３）のいずれかのスチレン系樹脂発泡成形体。

（１５）発泡性スチレン系樹脂粒子が比表面積 $1.55 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ 以上のグラファイトを含有する上記（１１）～（１４）のいずれかのスチレン系樹脂発泡成形体。

（１６）発泡性スチレン系樹脂粒子が、９０％粒径を１０％粒径で除した値が２．５以上のグラファイトを含有する上記（１１）～（１５）のいずれかのスチレン系樹脂発泡成形体。

（１７）臭素系難燃剤を含有し、臭素含有量が０．８～２．５重量％である上記（１１）～（１６）のいずれかのスチレン系樹脂発泡成形体。

[0029] （１８）予備発泡機の缶内に入れた発泡性スチレン系樹脂粒子に水蒸気を投入して予備発泡粒子を得る予備発泡工程と、予備発泡粒子を型内成形する成形工程とを含む、スチレン系樹脂発泡成形体の製造方法であって、スチレン系樹脂発泡成形体中のグラファイト含有量を３～８重量％とし、かつ、予備発泡工程における水蒸気投入時間を５０～５００秒とすることにより、平均温度 23°C 、温度差 20°C で測定した熱伝導率 $A \text{ (W/m} \cdot \text{K)}$ と発泡倍率 $B \text{ (cm}^3/\text{g)}$ の間に式１の関係性を有するスチレン系樹脂発泡成形体を得ることを特徴とするスチレン系樹脂発泡成形体の製造方法。

$$\text{式１： } A \leq 0.0251 + 0.0000776 \times B$$

（１９）予備発泡機の缶内に入れた発泡性スチレン系樹脂粒子に水蒸気を投入して予備発泡粒子を得る予備発泡工程と、予備発泡粒子を型内成形する成形工程とを含む、スチレン系樹脂発泡成形体の製造方法であって、スチレン系樹脂発泡成形体中のグラファイト含有量を３～８重量％とし、かつ、予備発泡工程における水蒸気投入時間を５０～５００秒とすることにより、 50°C で３０日間乾燥した後に平均温度 23°C 、温度差 20°C で測定した熱伝導率 $C \text{ (W/m} \cdot \text{K)}$ と発泡倍率 $D \text{ (cm}^3/\text{g)}$ の間に式２の関係性を有するスチレン系樹脂発泡成形体を得ることを特徴とするスチレン系樹脂発泡成形体の製造方法。

$$\text{式 2 : } C \leq 0.0276 + 0.0000776 \times D$$

(20) 予備発泡工程において、発泡性スチレン系樹脂粒子の予備発泡を一段階で行なう上記(18)又は(19)のスチレン系樹脂発泡成形体の製造方法。

(21) スチレン系樹脂発泡成形体の発泡倍率を $65 \sim 80 \text{ cm}^3/\text{g}$ とする上記(18)～(20)のいずれかのスチレン系樹脂発泡成形体の製造方法。

(22) 水蒸気投入時間が $80 \sim 300$ 秒である上記(18)～(21)のいずれかのスチレン系樹脂発泡成形体の製造方法。

(23) 水蒸気投入時の予備発泡機の缶内圧力がゲージ圧力で $0.001 \sim 0.15 \text{ MPa}$ である上記(18)～(22)のいずれかのスチレン系樹脂発泡成形体の製造方法。

(24) 水蒸気の温度が 100°C を超え、 130°C 以下である上記(18)～(23)のいずれかのスチレン系樹脂発泡成形体の製造方法。

(25) 予備発泡工程において、予備発泡機の缶内に入れた発泡性スチレン系樹脂粒子に水蒸気と共に空気を投入する上記(18)～(24)のいずれかのスチレン系樹脂発泡成形体の製造方法。

(26) スチレン系樹脂発泡成形体の平均セル径を $70 \sim 250 \mu\text{m}$ とする上記(18)～(25)のいずれかのスチレン系樹脂発泡成形体の製造方法。

(27) スチレン系樹脂発泡成形体の独立気泡率を $97 \sim 100\%$ とする上記(18)～(26)のいずれかのスチレン系樹脂発泡成形体の製造方法。

(28) 予備発泡粒子の独立気泡率を $97 \sim 100\%$ とする上記(18)～(27)のいずれかのスチレン系樹脂発泡成形体の製造方法。

(29) 発泡性スチレン系樹脂粒子が平均粒径 $3 \sim 7 \mu\text{m}$ のグラファイトを含有する上記(18)～(28)のいずれかのスチレン系樹脂発泡成形体の製造方法。

(30) 発泡性スチレン系樹脂粒子が比表面積 $1.55 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ 以上のグラファイトを含有する上記 (18) ~ (29) のいずれかのスチレン系樹脂発泡成形体の製造方法。

(31) 発泡性スチレン系樹脂粒子が、90%粒径を10%粒径で除した値が2.5以上のグラファイトを含有する上記 (18) ~ (30) のいずれかのスチレン系樹脂発泡成形体の製造方法。

発明の効果

[0030] 本発明によれば、より高発泡倍率で熱伝導率が低い、高い断熱性を有するスチレン系樹脂発泡成形体を提供できる。このように本発明によれば、発泡倍率の低い従来のスチレン系樹脂発泡成形体と同等の断熱性が得られ、しかも非常に高い発泡倍率であることから原料である発泡性スチレン系樹脂粒子の使用量を減らすことができ、安価に製造することができる。さらに、長時間経過後においても熱伝導率が低いスチレン系樹脂発泡成形体を提供できる。また、独立気泡率が高く、表面美麗性の高いスチレン系樹脂発泡成形体を提供できる。

図面の簡単な説明

[0031] [図1] 実施例1~18及び比較例1~3の発泡倍率 $B (\text{cm}^3/\text{g})$ と熱伝導率 $A (\text{W}/\text{m} \cdot \text{K})$ との関係を示すグラフである。

[図2] 実施例1~18及び比較例1~3の発泡倍率 $D (\text{cm}^3/\text{g})$ と熱伝導率 $C (\text{W}/\text{m} \cdot \text{K})$ との関係を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0032] 以下、発泡性スチレン系樹脂粒子及びその製造方法、スチレン系樹脂発泡成形体及びその製造方法の順で本発明の実施形態をさらに詳しく説明する。

[0033] [発泡性スチレン系樹脂粒子]

本発明の発泡性スチレン系樹脂粒子は、スチレン系樹脂粒子中に発泡剤及びグラファイトを含有させたものであり、グラファイトの含有量が発泡性スチレン系樹脂粒子全量の3~8重量%であることを特徴とする。該グラファイトは平均粒径が3~7 μm であることが好ましく、平均粒径が3~7 μm

かつ比表面積が $1.55 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ 以上であることがより好ましく、平均粒径が $3 \sim 7 \mu\text{m}$ 、比表面積が $1.55 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ 以上かつ 90% 粒径を 10% 粒径で除した (90% 粒径 / 10% 粒径) 値が 2.5 以上であることがさらに好ましい。

[0034] 本発明の発泡性スチレン系樹脂粒子は、スチレン系樹脂、グラファイト及び発泡剤を含有し、必要に応じて、難燃剤、熱安定剤、ラジカル発生剤、及びその他の添加剤よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の任意成分を含有できる。本発明の発泡性スチレン系樹脂粒子は、好ましくは、スチレン系樹脂、グラファイト、発泡剤及び難燃剤を含有し、難燃剤を除く前記任意成分の少なくとも 1 種を含有してもよく、より好ましくは、スチレン系樹脂、グラファイト、発泡剤、難燃剤及び熱安定剤を含有し、難燃剤及び熱安定剤を除く前記任意成分の少なくとも 1 種を含有してもよく、さらに好ましくは、スチレン系樹脂、グラファイト、発泡剤、難燃剤、熱安定剤及び造核剤を含有し、難燃剤、熱安定剤及び造核剤を除く前記任意成分の少なくとも 1 種を含有してもよい。

[0035] 以下、本発明の発泡性スチレン系樹脂粒子が含有する必須成分及び任意成分をさらに詳しく説明する。

[0036] (スチレン系樹脂)

本発明で用いられるスチレン系樹脂は、スチレン単独重合体（ポリスチレンホモポリマー）のみならず、本発明の効果を損なわない範囲で、スチレンと共重合可能な他の単量体またはその誘導体が共重合されていても良い。ただし、後述する臭素化スチレン・ブタジエン共重合体は除く。

[0037] スチレンと共重合可能な他の単量体またはその誘導体としては、例えば、メチルスチレン、ジメチルスチレン、エチルスチレン、ジエチルスチレン、イソプロピルスチレン、ブロモスチレン、ジブロモスチレン、トリブロモスチレン、クロロスチレン、ジクロロスチレン、トリクロロスチレンなどのスチレン誘導体；ジビニルベンゼンなどの多官能性ビニル化合物；アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、ア

クリル酸ブチル、メタクリル酸ブチルなどの（メタ）アクリル酸エステル化合物；（メタ）アクリロニトリルなどのシアン化ビニル化合物；ブタジエンなどのジエン系化合物またはその誘導体；無水マレイン酸、無水イタコン酸などの不飽和カルボン酸無水物；N－メチルマレイミド、N－ブチルマレイミド、N－シクロヘキシルマレイミド、N－フェニルマレイミド、N－（２）－クロロフェニルマレイミド、N－（４）－ブROMフェニルマレイミド、N－（１）－ナフチルマレイミドなどのN－アルキル置換マレイミド化合物などがあげられる。これらは単独で使用してもよく、２種以上を組み合わせ使用してもよい。

[0038] 本発明で用いられるスチレン系樹脂は、前記スチレン単独重合体、および／または、スチレンと共重合可能な他の単量体またはその誘導体との共重合体に限らず、本発明の効果を損なわない範囲で、前記他の単量体または誘導体の単独重合体、またはそれらの共重合体とのブレンド物であっても良い。

[0039] 本発明で用いられるスチレン系樹脂には、例えば、ジエン系ゴム強化ポリスチレン、アクリル系ゴム強化ポリスチレン、ポリフェニレンエーテル系樹脂などをブレンドすることもできる。

[0040] 本発明で用いられるスチレン系樹脂の中では、比較的安価で、特殊な方法を用いずに低圧の水蒸気等で発泡成形ができ、断熱性、難燃性、緩衝性のバランスに優れることから、ポリスチレンホモポリマー、スチレン－アクリロニトリル共重合体、スチレン－アクリル酸ブチル共重合体が好ましい。

[0041] （グラファイト）

本発明においては、輻射伝熱抑制剤としてグラファイトを発泡性スチレン系樹脂粒子に添加することにより、高い断熱性を有するスチレン系樹脂発泡成形体を得られる。前記輻射伝熱抑制剤とは、近赤外または赤外領域（例えば、800～3000nm程度の波長域）の光を反射、散乱又は吸収する特性を有する物質をいう。

[0042] 本発明で用いられるグラファイトは、例えば、鱗片状黒鉛、土状黒鉛、球状黒鉛、人造黒鉛などが挙げられる。なお、本明細書において、「鱗片状」

という用語は、鱗状、薄片状又は板状のものをも包含する。これらの黒鉛は1種を単独で又は2種以上を組み合わせで使用できる。これらの中でも、輻射伝熱抑制効果が高い点から、鱗片状黒鉛を主成分とする黒鉛混合物が好ましく、鱗片状黒鉛がより好ましい。

[0043] 本発明で用いられるグラファイトは平均粒径が $3 \sim 7 \mu\text{m}$ が好ましい。さらに $4 \sim 6 \mu\text{m}$ がより好ましい。本発明のグラファイトの平均粒径はグラファイトを水中に分散させ、レーザー回折散乱法により粒度分布を測定し、全粒子の体積に対する累積体積が50%になる時の粒径（レーザー回折散乱法による体積平均粒径）を平均粒径とした。

[0044] グラファイトは平均粒径が小さいほど製造コストが高くなる。特に平均粒径 $3 \mu\text{m}$ 未満のグラファイトは製造コストが高いため非常に高価であり、発泡性スチレン系樹脂粒子のコストが高くなる傾向がある。平均粒径が $7 \mu\text{m}$ を超えると、グラファイトの比表面積を $1.55 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ 以上にするのが難しくなる傾向がある。また、平均粒径が $7 \mu\text{m}$ を超えると、発泡性スチレン系樹脂粒子から予備発泡粒子及びスチレン系樹脂発泡成形体を製造する際にセル膜が破れやすくなるため、高発泡化が難しくなったり、成形容易性が低下したり、スチレン系樹脂発泡成形体の圧縮強度が低下したりする傾向がある。

[0045] また、スチレン系樹脂発泡成形体中のグラファイトの比表面積が大きい方が熱輻射を吸収又は反射する確率が大きくなるために輻射伝熱抑制剤としての効果が大きくなる。グラファイトの比表面積はグラファイトの平均粒径が小さい方が大きくなる傾向があるが、前述のように、平均粒径が小さいほどグラファイトの製造コストは高くなる。従来技術ではコストと性能のバランスの観点から比表面積 $1.55 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ 以上のグラファイトを用いることはなかった。

[0046] 本発明で用いられるグラファイトは比表面積が $1.55 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ 以上が好ましい。比表面積が $1.55 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ 未満では、熱伝導率を小さくする効果が不十分になる傾向がある。グラファイトの比表面積は $1.60 \text{ m}^2/\text{cm}^3$

m^3 以上がより好ましく、 $1.65 \text{ m}^2 / \text{cm}^3$ 以上がさらに好ましい。本発明のグラファイトの比表面積は平均粒径と同様にグラファイトを水中に分散させ、レーザー回折散乱法により測定される。比表面積が大きいと輻射を吸収又は反射する確率が大きくなるために輻射伝熱抑制剤としての効果が大きくなる。

[0047] 本発明者らは、平均粒径が $3 \sim 7 \mu\text{m}$ のグラファイトにおいて比表面積が $1.55 \text{ m}^2 / \text{cm}^3$ 以上であれば、スチレン系樹脂発泡成形体の熱伝導率を大きく低下させ、断熱性を向上させる効果が大きいことを見出した。特に平均粒径 $3 \sim 7 \mu\text{m}$ 、比表面積 $1.65 \text{ m}^2 / \text{cm}^3$ 以上のグラファイトを使用すればスチレン系樹脂発泡成形体よりも断熱性が高いとされる他素材の断熱材と比較してコストパフォーマンスに優れた断熱材となる。

[0048] また、本発明で用いられるグラファイトの比表面積は $5 \text{ m}^2 / \text{cm}^3$ 以下が好ましく、 $3 \text{ m}^2 / \text{cm}^3$ 以下がより好ましく、 $2.5 \text{ m}^2 / \text{cm}^3$ 以下がさらに好ましい。本発明の平均粒径 $3 \sim 7 \mu\text{m}$ のグラファイトにおいて比表面積を $5 \text{ m}^2 / \text{cm}^3$ 以上にする場合にはグラファイトの薄片化等の技術が必要であり、コストが高くなる。グラファイトの比表面積の範囲は、好ましくは $1.55 \sim 5 \text{ m}^2 / \text{cm}^3$ 、より好ましくは $1.60 \sim 3 \text{ m}^2 / \text{cm}^3$ 、さらに好ましくは $1.65 \sim 2.5 \text{ m}^2 / \text{cm}^3$ である。

[0049] 一般的なグラファイトは、所望の粒径にそろっている方が品質は高いとされ、グラファイト製造中の精製により粒径分布が正規分布であり、かつ、 90% 粒径/ 10% 粒径の値が小さくなるように製造されてきた。しかし、本発明では一般的には品質が悪いとされてきた小粒子を多く含む精製状態の悪いグラファイトを使用することにより、一般的な価格で入手可能な平均粒径範囲のグラファイトにおいても比表面積を $1.55 \text{ m}^2 / \text{cm}^3$ 以上と、より大きくすることができ、断熱性が良好なスチレン系樹脂発泡成形体を得ることが可能となった。

[0050] 本発明で用いられるグラファイトは 90% 粒径を 10% 粒径で除した値が 2.5 以上であることが好ましく、 3 以上であることがより好ましく、 5 以

上であることがさらに好ましい。グラファイトを水中に分散させ、レーザー回折散乱法により粒度分布を測定し、全粒子の体積に対する粒径の小さい方からの累積体積が10%になる時の粒径を10%粒径、累積体積が90%になる時の粒径を90%粒径とした。

[0051] 90%粒径／10%粒径の値が大きいほど粒度分布がよりブロードであることを表しており、90%粒径／10%粒径の値が大きい方が同一平均粒径のグラファイトであってもより熱伝導率を大きく低下させることができる。

[0052] 本発明における発泡性スチレン系樹脂粒子のグラファイト含有量は目的とする発泡倍率に制御しやすいと共に、熱伝導率低減効果などのバランスの点から、発泡性スチレン系樹脂粒子に対して、該樹脂粒子全量の3重量%以上8重量%以下であることが好ましく、3重量%以上6.5重量%以下であることがより好ましく、3.5重量%以上5.5重量%以下であることがさらに好ましい。グラファイト含有量が3重量%未満では熱伝導率低減効果が不十分になる傾向があり、一方、8重量%を超えると、発泡倍率の制御が難しくなる傾向がある。

[0053] また、従来のグラファイト含有発泡性スチレン系樹脂粒子では、グラファイトがセル膜中に存在するために、高発泡倍率にするとセル膜が破泡して成形性が悪化したり、圧縮強度が低下したりする傾向があった。しかし、本発明では、上記所定の平均粒径又は上記所定の平均粒径及び比表面積又は上記所定の平均粒径、比表面積及び90%粒径／10%粒径を有するグラファイトを3～8重量%含有させることにより、高発泡倍率においても良好な成形性を有するグラファイト含有発泡性スチレン系樹脂粒子を得ることができ、従来のグラファイト含有発泡性スチレン系樹脂粒子では得ることができなかった低熱伝導率のスチレン系樹脂発泡成形体を与えることができる。

[0054] (発泡剤)

本発明で用いられる発泡剤は、特に限定されないが、炭素数4～5の炭化水素が好ましい。炭素数4～5の炭化水素としては、例えばノルマルブタン、イソブタン、ノルマルペンタン、イソペンタン、ネオペンタン、シクロペ

ンタン等の炭化水素が挙げられる。これらは1種を単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

[0055] 本発明における発泡剤の添加量は、目的とする発泡倍率に制御しやすいなどの点から、スチレン系樹脂100重量部に対して、4重量部以上10重量部以下であることが好ましく、4.5重量部以上9重量部以下であることがより好ましく、5重量部以上8重量部以下であることがさらに好ましい。発泡剤の添加量が4重量部未満では、40倍以上の高発泡倍率のスチレン系樹脂発泡成形体を製造し難くなる傾向があり、一方10重量部を超えると、スチレン系樹脂発泡成形体を製造する際の製造時間（成形サイクル）が長くなるため、製造コストが高くなる傾向がある。

[0056] （難燃剤）

本発明で用いられる難燃剤としては特に限定されず、従来からスチレン系樹脂発泡成形体に用いられる難燃剤をいずれも使用できるが、その中でも、難燃性付与効果が高く、グラファイトとの相乗作用が得られ、発泡倍率の制御が容易になるといった観点から、臭素系難燃剤が好ましい。本発明で用いられる臭素系難燃剤としては、例えば、2,2-ビス[4-(2,3-ジブromo-2-メチルプロポキシ)-3,5-ジブromoフェニル]プロパン（別名：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)）、2,2-ビス[4-(2,3-ジブromoプロポキシ)-3,5-ジブromoフェニル]プロパン（別名：テトラブromoビスフェノールA-ビス(2,3-ジブromoプロピルエーテル)）などの臭素化ビスフェノール系化合物；臭素化スチレン・ブタジエンブロック共重合体、臭素化ランダムスチレン・ブタジエン共重合体、臭素化スチレン・ブタジエングラフト共重合体などの臭素化ブタジエン・ビニル芳香族炭化水素共重合体（例えば、特表2009-516019号公報に開示されている）などが挙げられる。これら臭素系難燃剤は1種を単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

[0057] 臭素系難燃剤は、目的とする発泡倍率に制御しやすいと共に、輻射伝熱抑

制剤添加時の難燃性などのバランスの点から、スチレン系樹脂発泡成形体全量に対して、臭素含有量が好ましくは0.8～2.5重量%、より好ましくは1.0～2.0重量%になるように、発泡性スチレン系樹脂粒子に配合される。

[0058] (熱安定剤)

本発明の発泡性スチレン系樹脂粒子においては、さらに、熱安定剤を併用することによって、臭素系難燃剤含有混合物の熱重量分析における1%重量減少温度を制御することができる。

[0059] 本発明における熱安定剤は、用いられるスチレン系樹脂の種類、発泡剤の種類および含有量、輻射伝熱抑止剤の種類および含有量、臭素系難燃剤の種類および含有量などに応じて、適宜組み合わせて用いることができる。

[0060] 本発明で用いられる熱安定剤としては、臭素系難燃剤含有混合物の熱重量分析における1%重量減少温度を任意に制御できる点から、ヒンダードアミン化合物、リン系化合物、エポキシ化合物が好ましい。熱安定剤は1種を単独で又は2種以上を組み合わせ使用できる。なお、これらの熱安定剤は、後述するように耐光性安定剤としても使用できる。

[0061] (ラジカル発生剤)

本発明の発泡性スチレン系樹脂粒子においては、ラジカル発生剤をさらに含有することにより、臭素系難燃剤と併用することで、臭素系難燃剤の熱重量分析における1%重量減少温度を制御することができる。

[0062] 本発明におけるラジカル発生剤は、用いるスチレン系樹脂の種類、発泡剤の種類および含有量、輻射伝熱抑止剤の種類および含有量、臭素系難燃剤の種類および含有量に応じて適宜組み合わせて用いることができる。

[0063] 本発明で用いられるラジカル発生剤としては、例えば、クメンハイドロパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、*t*-ブチルハイドロパーオキサイド、2,3-ジメチル-2,3-ジフェニルブタン、ポリ-1,4-イソプロピルベンゼン等が挙げられる。ラジカル発生剤は1種を単独で又は2種以上を組み合わせ使用できる。

[0064] (その他添加剤)

本発明の発泡性スチレン系樹脂粒子は、本発明の効果を損なわない範囲で、必要に応じて、加工助剤、耐光性安定剤、帯電防止剤、顔料などの着色剤、造核剤、発泡助剤よりなる群から選ばれる1種以上のその他添加剤を含有していてもよい。加工助剤としては、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸バリウム、流動パラフィンなどが挙げられる。耐光性安定剤としては、前述したヒンダードアミン類、リン系安定剤、エポキシ化合物の他、フェノール系抗酸化剤、窒素系安定剤、イオウ系安定剤、ベンゾトリアゾール類などが挙げられる。造核剤としては、シリカ、ケイ酸カルシウム、ワラストナイト、カオリン、クレイ、マイカ、酸化亜鉛、炭酸カルシウム、炭酸水素ナトリウム、タルクなどの無機化合物、メタクリル酸メチル系共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体樹脂などの高分子化合物、ポリエチレンワックスなどのオレフィン系ワックス、メチレンビスステアリルアמיד、エチレンビスステアリルアמיד、ヘキサメチレンビスパルミチン酸アמיד、エチレンビスオレイン酸アמידなどの脂肪酸ビスアמידなどが挙げられる。発泡助剤としては、大気圧下での沸点が200℃以下である溶剤を好ましく使用でき、例えば、スチレン、トルエン、エチルベンゼン、キシレン等の芳香族炭化水素、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の脂環式炭化水素、酢酸エチル、酢酸ブチルなどの酢酸エステルなどが挙げられる。なお、帯電防止剤及び着色剤としては、各種樹脂組成物に用いられるものを特に限定なく使用できる。これらの他の添加剤は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせ使用できる。

[0065] [発泡性スチレン系樹脂粒子の製造方法]

本発明の発泡性スチレン系樹脂粒子を製造する方法としては、押出機を用いてスチレン系樹脂と各種成分とを熔融混練した後、粒子状に切断する熔融混練法、グラファイトの存在下でスチレン系単量体を懸濁重合する重合法などが挙げられ、これらの中でも熔融混練法が好ましい。熔融混練法には、以

下の2つの方法が挙げられる。

- [0066] 第1の熔融混練法としては、スチレン系樹脂とグラファイトを押出機で熔融混練し、コールドカット法またはホットカット法を用いてスチレン系樹脂ペレットを得た後、該スチレン系樹脂ペレットを水中に懸濁させると共に、該ペレットに発泡剤を含有させる方法がある。
- [0067] さらに詳しくは、スチレン系樹脂、グラファイト、必要に応じて、臭素系難燃剤、ラジカル発生剤、熱安定剤等の各成分、さらには必要に応じて、他の添加剤を押出機で熔融混練し、小孔を有するダイスを通じて押出した後カッターで切断することによりスチレン系樹脂粒子を得た後、該スチレン系樹脂粒子を水中に懸濁させると共に、炭化水素からなる発泡剤を供給して、発泡性スチレン系樹脂粒子を得る製造方法が挙げられる。
- [0068] 第1の熔融混練法における押出機の熔融混練部での樹脂の温度は、160℃～250℃が好ましい。また、押出機に材料を供給してから熔融混練終了までの押出機内滞留時間が7分以下であることが好ましい。
- [0069] 樹脂温度が250℃より高い場合、および／または、熔融混練終了までの押出機内滞留時間が7分より長い場合は、臭素系難燃剤の分解が起こる場合があり、所望の難燃性が得られなかったり、所望の難燃性を付与する為に難燃剤を過剰に添加しなければならなかったりすることになる。
- [0070] 一方、樹脂温度が160℃より低い場合は、押出機の負荷が大きくなって押出が不安定になったり、添加する成分の分散性が悪化したりする場合がある。加えて、熔融混練後すぐにダイスを通して押出す場合は熔融樹脂のせん断歪、伸張歪が大きくなる為、得られる樹脂粒子の形状が不揃いになったり、発泡剤含浸工程で粒子の膠着や扁平度合いが大きくなって工程が不安定になったり、工程が長期化して生産性を著しく低下させる場合もある。
- [0071] ここで、押出機の熔融混練部とは、単軸又は二軸スクリーを有する押出機一つから構成される場合はフィード部以降から押出機先端までを意味し、タンデム押出機のような場合は、第一押出機のフィード部以降から第二押出機先端までを意味する。

[0072] 第1の溶融混練法の利点は、一般的な発泡性スチレン系樹脂粒子の製造に使用される装置を使用してスチレン系樹脂粒子に発泡剤を含浸できるため、大きな設備投資又は設備変更が必要ないこと、グラファイト量、グラファイト粒径などを変更してもスチレン系樹脂粒子の生産安定性が高いことにある。一方、スチレン系樹脂粒子の生産と発泡性スチレン系樹脂粒子の生産を別プラントで実施するためにランニングコストは後述する第2の溶融混練法よりも高くなる。

[0073] 第2の溶融混練法としては、スチレン系樹脂とグラファイトと発泡剤とを押出機で溶融混練し、押出機先端に取り付けられた小孔を有するダイスを通じて加圧循環水で満たされたカッターチャンバー内に押出し、押出直後から回転カッターにより切断すると共に、加圧循環水により冷却固化する方法がある。

[0074] さらに詳しくは、スチレン系樹脂、炭化水素からなる発泡剤、グラファイト、必要に応じて臭素系難燃剤、ラジカル発生剤、熱安定剤、さらには必要に応じて他の添加剤を押出機で溶融混練し、得られた溶融混練物を所定の温度に冷却した後、小孔を有するダイスを通じて、加圧循環水で満たされたカッターチャンバー内に押出し、押出し直後から、回転カッターにより切断してペレット化すると共に、得られたペレット（樹脂粒子）を加圧循環水により冷却固化して発泡性スチレン系樹脂粒子を得る製造方法が挙げられる。

[0075] 第2の溶融混練法における、押出機の溶融混練部での樹脂の温度は、160℃～250℃が好ましい。また、押出機にスチレン系樹脂および各種成分を供給してから溶融混練終了までの押出機内滞留時間が7分以下であることが好ましい。

[0076] 樹脂温度が250℃より高い場合、および／または、溶融混練終了までの押出機内滞留時間が7分より長い場合には、第1の溶融混練法と同様の問題が発生し得る。一方、樹脂温度が160℃より低い場合は、押出機の負荷が大きくなって押出が不安定になったり、添加する成分の分散性が悪化したりする場合がある。加えて、溶融混練後、直ぐにダイスを通して押出す場合は

溶融樹脂のせん断歪、伸張歪が大きくなる為、得られる樹脂粒子の形状が不揃いになる場合がある。得られる発泡性スチレン系樹脂粒子の形状が良好でない場合には、成形性を悪化させる原因にもなる。

[0077] 押出機中にてスチレン系樹脂中に発泡剤、輻射伝熱抑制剤、必要に応じて、臭素系難燃剤、熱安定剤、造核剤などのその他添加剤が溶解又は均一分散され、適切な温度まで冷却された溶融樹脂（溶融混練物）は、複数の小孔を有するダイから、加圧された冷却水中に押し出される。

[0078] 本発明で用いられるダイは特に限定されないが、例えば、直径0.3 mm～2.0 mm、好ましくは0.4 mm～1.0 mmの小孔を有するものが挙げられる。

[0079] 第2の溶融混練法において、ダイより押し出される直前の溶融樹脂の温度は、発泡剤を含まない状態でのスチレン系樹脂のガラス転移温度+40℃～100℃、より好ましくは該ガラス転移温度+50℃～70℃であることが好ましい。

[0080] ダイより押し出される直前の溶融樹脂の温度がガラス転移温度+40℃よりも低い場合は、押し出された溶融樹脂の粘度が高くなりすぎて、小孔が詰まってしまい、実質小孔開口率の低下のために得られる樹脂粒子が変形する場合がある。一方で、ダイより押し出される直前の溶融樹脂の温度がガラス転移温度+100℃よりも高い場合は、押し出された溶融樹脂が完全に固化されず、発泡してしまう場合や、押し出された溶融樹脂の粘度が低くなりすぎて、回転カッターにより安定的に切断できず、押し出された溶融樹脂が回転カッターに巻き付く場合がある。

[0081] 第2の溶融混練法における循環加圧冷却水に押し出された溶融樹脂を切断する切断装置としては、特に限定されないが、例えば、ダイリップに接触する回転カッターで切断されて小球化され、加圧循環冷却水中を発泡することなく、遠心脱水機まで移送されて脱水・集約される装置、等が挙げられる。

[0082] 第2の溶融混練法の利点は発泡性スチレン系樹脂粒子まで同じ設備で製造できるため、第1の溶融混練法と比較してランニングコストが低くなること

である。一方、グラファイト量、グラファイト粒径がダイの小孔開口率に影響を与えるため、第2の溶融混練法の生産安定性は第1の溶融混練法と比較すると低くなる。

[0083] 一方、重合法としては、スチレン系単量体又はスチレン系単量体とそれに共重合可能な単量体をグラファイトの存在下に懸濁水溶液中で重合させ、重合前および／または重合中および／または重合後に、発泡剤を含浸させる方法がある。

[0084] さらにもう一つの重合法としては、スチレン系樹脂、グラファイトを押出機で溶融混練し、小孔を有するダイスを通じて押出して、カッターで切断することによりグラファイト含有スチレン系樹脂種粒子を得た後、該グラファイト含有スチレン系樹脂種粒子を水中に懸濁させ、スチレン系単量体、開始剤、必要に応じて臭素系難燃剤、造核剤などその他添加剤を供給してシード重合を行い、重合前および／または重合中および／または重合後に発泡剤を含浸させる方法が挙げられる。

[0085] 重合法の利点は一般的な発泡性スチレン系樹脂粒子の製造に使用される装置を使用して重合及び発泡剤を含浸できるため、大きな設備投資又は設備変更が必要ないことである。一方、重合法ではスチレン系樹脂種粒子を水中に懸濁させるため、大量の排水が発生すること、乾燥処理が必要なことから環境に与える影響が大きい。

[0086] [予備発泡粒子]

以上のようにして得られた本発明の発泡性スチレン系樹脂粒子は、従来公知の予備発泡工程、例えば、加熱水蒸気によって10～110倍に発泡させて予備発泡粒子とし、必要に応じて一定時間養生させた後、成形に使用される。なお、本発明の発泡性スチレン系樹脂粒子を用いてスチレン系樹脂発泡成形体を得るための方法は特に限定されないが、好ましくは、後述する、所定の予備発泡方法を含む本発明のスチレン系樹脂発泡成形体の製造方法に準じて実施される。

[0087] (成形)

得られた予備発泡粒子は、従来公知の成形機を用い、加熱水蒸気によって成形（例えば型内成形）され、本発明のスチレン系樹脂発泡成形体が得られる。使用される金型の形状により、複雑な形の型物成形体やブロック状の成形体を得ることができる。

[0088] [スチレン系樹脂発泡成形体]

本発明のスチレン系樹脂発泡成形体は、例えば、下記第1～第4実施形態を含む。

[0089] 第1実施形態のスチレン系樹脂発泡成形体は、スチレン系樹脂、発泡剤及びグラファイトを含有し、グラファイト含有量が3～8重量%であり、グラファイトの平均粒径が3～7 μm かつ比表面積が1.55 m^2/cm^3 以上である発泡性スチレン系樹脂粒子を予備発泡させ、得られた予備発泡粒子を成形して製造されたものであることを特徴とする。ここで用いられる発泡性スチレン系樹脂粒子は、前述した本発明のグラファイト含有発泡性スチレン系樹脂粒子である。

[0090] なお、第1実施形態のスチレン系樹脂発泡成形体は、高発泡倍率でありながら、熱伝導性が非常に低いという特性を有するため、下記第2実施形態における式1、式3又は式4で示される熱伝導率A ($\text{W}/\text{m} \cdot \text{K}$)と発泡倍率B (cm^3/g)との関係、及び／又は下記第3実施形態における式2、式5又は式6で示される熱伝導率C ($\text{W}/\text{m} \cdot \text{K}$)と発泡倍率D (cm^3/g)との関係を満たす。

[0091] 第2実施形態の発泡成形体は、発泡性スチレン系樹脂粒子を予備発泡し、得られた予備発泡粒子を型内成形して製造されたものであり、スチレン系樹脂、発泡剤及びグラファイトを含有し、グラファイト含有量が全量の3～8重量%であり、平均温度23℃、温度差20℃で測定した熱伝導率A ($\text{W}/\text{m} \cdot \text{K}$)と発泡倍率B (cm^3/g)との間に下記式1の関係を有することを特徴とする。

$$\text{式1: } A \leq 0.0251 + 0.0000776 \times B$$

[0092] 第2実施形態の発泡成形体において、熱伝導率A ($\text{W}/\text{m} \cdot \text{K}$)と発泡倍

率 B (cm^3/g) とは、好ましくは下記式 3 の関係を有し、より好ましくは下記式 4 の関係を有する。第 2 実施形態の発泡成形体は、高発泡倍率でありながら、熱伝導率が非常に低いという特性を有し、式 1、式 3 及び式 4 はその特性を表わす。

$$\text{式 3 : } A \leq 0.0248 + 0.0000776 \times B$$

$$\text{式 4 : } A \leq 0.0245 + 0.0000776 \times B$$

[0093] 第 3 実施形態の発泡成形体は、発泡性スチレン系樹脂粒子を予備発泡し、得られた予備発泡粒子を型内成形して製造されたものであり、スチレン系樹脂、発泡剤及びグラファイトを含有し、グラファイト含有量が全量の 3～8 重量%であり、50℃で30日間乾燥した後に平均温度 23℃、温度差 20℃で測定した熱伝導率 C ($\text{W}/\text{m} \cdot \text{K}$) と発泡倍率 D (cm^3/g) との間に下記式 2 の関係を有することを特徴とする。

$$\text{式 2 : } C \leq 0.0276 + 0.0000776 \times D$$

[0094] 第 3 実施形態の発泡成形体において、熱伝導率 C ($\text{W}/\text{m} \cdot \text{K}$) と発泡倍率 D (cm^3/g) とは、好ましくは下記式 5 の関係を有し、より好ましくは下記式 6 の関係を有する。第 3 実施形態の発泡成形体は、高発泡倍率でありながら、熱伝導率が非常に低く、かつその低熱伝導率が長期間にわたって維持されるという特性を有し、式 2、式 5 及び式 6 はその特性を表わす。

$$\text{式 5 : } C \leq 0.0270 + 0.0000776 \times D$$

$$\text{式 6 : } C \leq 0.0267 + 0.0000776 \times D$$

[0095] 第 4 実施形態の発泡成形体は、発泡性スチレン系樹脂粒子を予備発泡し、得られた予備発泡粒子を型内成形して製造されたものであり、スチレン系樹脂、発泡剤及びグラファイトを含有し、グラファイト含有量が全量の 3～8 重量%であり、平均温度 23℃、温度差 20℃で測定した熱伝導率 A ($\text{W}/\text{m} \cdot \text{K}$) と発泡倍率 B (cm^3/g) との間に上記式 1 の関係を有し、かつ 50℃で30日間乾燥した後に平均温度 23℃、温度差 20℃で測定した熱伝導率 C ($\text{W}/\text{m} \cdot \text{K}$) と発泡倍率 D (cm^3/g) との間に上記式 2 の関係を有することを特徴とする。第 4 実施形態の発泡成形体において、熱伝導率 A

と発泡倍率Bとの関係は、上記式1に代えて上記式3又は式4の関係としてもよく、熱伝導率Cと発泡倍率Dとの関係は、上記式2に代えて上記式5又は式6の関係としてもよい。

[0096] 本発明のスチレン系樹脂発泡成形体は、発泡倍率が40倍以上の高倍率であっても、非常に低い熱伝導性を有する。例えば、第1実施形態の発泡成形体は、発泡倍率40倍で $0.025 \sim 0.028 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ の範囲の非常に低い熱伝導率を示し、さらに 50°C という発泡剤が揮散し易い温度下で30日保存後も熱伝導率は $0.0280 \sim 0.0310$ と非常に低く、長期にわたって非常に低い熱伝導率ひいては高い断熱性を維持する。

[0097] 従来のグラファイト含有発泡性スチレン系樹脂粒子から得られるグラファイト含有スチレン系樹脂発泡成形体（以下「従来の発泡成形体」と称することがある。）では、主にグラファイトがセル膜に穴を開けて発泡倍率及び熱伝導率に關与する独立気泡率を低下させることにより、高発泡倍率（特に $65 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上）を達成することができず、また、各発泡倍率において本発明のスチレン系樹脂発泡成形体のような低い熱伝導率を達成することはできなかった。

[0098] 本発明のスチレン系樹脂発泡成形体は、グラファイトを高含有する発泡性スチレン系樹脂粒子を原料として用いるにもかかわらず、所定の予備発泡条件を採用して該樹脂粒子を予備発泡粒子とすることにより、グラファイトがセル膜に穴を開けるのを抑制して得られるものである。したがって、本発明によれば、従来の発泡成形体よりも高発泡倍率でありながら、表面美麗性が損なわれることがなく、従来の発泡成形体と同等又はそれ以上の断熱性を得ることができるため、従来市販されていなかったような、高断熱性（低熱伝導率）及び高軽量性（高発泡倍率）のスチレン系樹脂発泡成形体をより安価に提供することができる。

[0099] また、従来の発泡性スチレン系樹脂粒子から得られる従来の発泡成形体は時間経過と共に発泡剤が逸散して熱伝導率が大きくなり、断熱性が悪化することが問題となっていたが、本発明では発泡剤が十分に逸散した後もより

低い熱伝導率を発揮することができるため、長時間経過後も高い断熱性を維持することができる。

[0100] また、スチレン系樹脂発泡成形体は発泡倍率が高いほど原料である発泡性スチレン系樹脂粒子の使用量が少なくなることから、本発明の高発泡倍率のスチレン系樹脂発泡成形体をより安価に製造することができる。なお、従来のスチレン系樹脂発泡成形体においては発泡倍率が40倍以上では発泡倍率が高いほど熱伝導率が大きくなり、断熱性が悪化する欠点があった。しかし、本発明の発泡性スチレン系樹脂粒子及び／又は後述する本発明の製造方法から得られるスチレン系樹脂発泡成形体は発泡倍率40倍以上であっても低い熱伝導性を有しているため、高い断熱性を有し、軽量で取扱性が良く、かつより安価な断熱材を供給することができる。

[0101] 本発明のスチレン系樹脂発泡成形体は、低い熱伝導率を有すると共に、自己消火性を有し、かつ酸素指数26以上に調整することが可能であり、その場合には建築用断熱材として特に好適に使用できる。

[0102] 本発明のスチレン系樹脂発泡成形体の発泡倍率は、好ましくは $40\text{ cm}^3/\text{g}$ 以上、より好ましくは $50\text{ cm}^3/\text{g}$ 以上、さらに好ましくは $60\text{ cm}^3/\text{g}$ 以上、特に好ましくは $65\text{ cm}^3/\text{g}$ 以上、最も好ましくは $65\sim80\text{ cm}^3/\text{g}$ である。本発明によれば40倍以上のスチレン系樹脂発泡成形体とした場合でも低い熱伝導率を達成できるため、製造コストが安いより高発泡のスチレン系樹脂発泡成形体としても高性能な断熱性を発現できる。特に、発泡倍率を $65\sim80\text{ cm}^3/\text{g}$ とした場合には、断熱性、軽量性、表面美麗性、その内部での発泡粒子同士の融着性等が顕著に向上した本発明のスチレン系樹脂発泡成形体を得ることができる。なお、本明細書において、発泡倍率は、「倍」又は「 cm^3/g 」という単位で示し、これらは同じ意味である。

[0103] 第1実施形態のスチレン系樹脂発泡成形体は、上述の本発明の発泡性スチレン系樹脂粒子を用いて製造されるので、該樹脂粒子と同じ各成分（但し発泡剤等を除く）を同じ含有量範囲で含有する。各成分の好ましい形態、より好ましい形態及びさらに好ましい形態も該樹脂粒子と同じである。また、該

発泡成形体中の各成分（但し発泡剤等を除く）の含有量は、該樹脂粒子を予備発泡及び成形する際に発泡剤の一部が散逸するため、該樹脂粒子中での各成分の含有量に比べて増加する傾向がある。特に、該発泡成形体重量に対するグラファイト量は、該樹脂粒子重量に対するグラファイト量よりも多くなる。

[0104] また、第2～第4実施形態のスチレン系樹脂発泡成形体に含有されるスチレン系樹脂、グラファイト、及び発泡剤並びにこれら各成分の好ましい形態は、上述の本発明の発泡性スチレン系樹脂粒子の項で説明したものと同一である。また、グラファイトは、高発泡倍率と低熱伝導率とを高水準で両立させる観点から、好ましくは平均粒径 $3\sim 7\ \mu\text{m}$ であり、より好ましくは平均粒径 $3\sim 7\ \mu\text{m}$ 及び比表面積 $1.55\ \text{m}^2/\text{cm}^3$ 以上であり、さらに好ましくは平均粒径 $3\sim 7\ \mu\text{m}$ 、比表面積 $1.55\ \text{m}^2/\text{cm}^3$ 以上及び（10％粒径／90％粒径）値2.5以上である。グラファイトは、好ましくは鱗片状黒鉛を主成分として含む黒鉛混合物であり、より好ましくは鱗片状黒鉛である。また、グラファイトの平均粒径、比表面積、及び（10％粒径／90％粒径）値の好ましい範囲等も、上述の本発明の発泡性スチレン系樹脂粒子の項で説明した範囲と同一である。また、第2～第4実施形態のスチレン系樹脂発泡成形体におけるグラファイトの含有量及びその好ましい範囲等も、上述の本発明の発泡性スチレン系樹脂粒子と同じ範囲である。

[0105] また、第2～第4実施形態のスチレン系樹脂発泡成形体は、本発明の効果を損なわない範囲で、難燃剤、熱安定化剤、ラジカル発生剤、及びその他の添加剤よりなる群から選ばれる少なくとも1種を任意成分として含有することができる。その他の添加剤とは、例えば、加工助剤、耐光性安定剤、帯電防止剤、顔料などの着色剤、造核剤、及び発泡助剤よりなる群から選ばれる少なくとも1種である。これらの任意成分は、発泡性スチレン系樹脂粒子の項で例示したのと同じものを使用できる。中でも、難燃剤としては臭素系難燃剤が好ましく、臭素系難燃剤は、第2～第4実施形態のスチレン系樹脂発泡成形体中の臭素含有量が好ましくは0.8～2.5重量%、より好ましく

は 1.0～2.0 重量%になるように配合される。

[0106] (熱伝導率の測定)

一般的に熱伝導率の測定平均温度が大きい方が熱伝導率の値は大きくなることが知られており、断熱性を比較するためには測定平均温度を定める必要がある。本明細書では発泡プラスチック保温材の規格である J I S A 9 5 1 1 : 2 0 0 6 R で定められた 23℃を基準に採用している。

[0107] 本発明では、熱伝導率 A は、スチレン系樹脂発泡成形体から熱伝導率測定サンプルを切り出し、サンプルを 50℃温度下で 48 時間静置し、さらに 23℃の温度下にて 24 時間静置した後に測定する。

[0108] さらに長期間後において発泡剤が空気に置き換わった場合の熱伝導率 C を評価するためにスチレン系樹脂発泡成形体から熱伝導率測定サンプルを切り出し、サンプルを 50℃温度下で 30 日間静置し、さらに 23℃の温度下にて 24 時間静置した後、熱伝導率 C を測定する。

[0109] 50℃で 30 日間乾燥（アニーリング）することにより、スチレン系樹脂発泡成形体中に含有されるブタン、ペンタン等の炭化水素系発泡剤の含有量は 0.5%以下となっており、熱伝導率に与える影響は軽微となり、スチレン系樹脂発泡成形体を常温で長期間使用した場合の熱伝導率 C をほぼ正確に評価することができる。

[0110] 本発明のスチレン系樹脂発泡成形体は、例えば、下記に示すような各種用途に使用できる。

[0111] (建築用断熱材)

住宅などの断熱材は 10 年以上使用されるため、長期間経過後の断熱性維持が重要な課題となっている。本発明で得られるスチレン系樹脂発泡成形体は従来のスチレン系樹脂発泡成形体と比較して長期間経過後の熱伝導率を低くすることができるため、床、壁、屋根などに用いられる建築用断熱材として好適に使用することができる。

[0112] (農水産箱)

本発明で得られるスチレン系樹脂発泡成形体は従来のスチレン系樹脂発泡

成形体と比較して長期間経過後の熱伝導率を低くすることができるため、魚等の水産物を輸送する箱や野菜等の農産物を輸送する箱に好適に使用することができる。高い断熱性を持つ農水産箱であれば鮮魚を輸送する時の氷量を低減でき、夏場においても野菜等の鮮度を良好に保つことができる。

[0113] (浴室用断熱材)

近年、お風呂の湯温低下を防ぐために浴室の壁、天井、床さらに浴槽に断熱材が使用されることがある。本発明で得られるスチレン系樹脂発泡成形体は従来のスチレン系樹脂発泡成形体と比較して長期間経過後の熱伝導率を低くすることができるため、浴室用断熱材に好適に使用できる。

[0114] (貯湯タンク断熱材)

エコキュート(商標名)等の貯湯タンクには湯温低下を防ぐために断熱材が使用されている。本発明で得られるスチレン系樹脂発泡成形体は従来のスチレン系樹脂発泡成形体と比較して長期間経過後の熱伝導率を低くすることができるため、貯湯タンク用断熱材に好適に使用できる。

[0115] [スチレン系樹脂発泡成形体の製造方法]

本発明の第1及び第2のスチレン系樹脂発泡成形体の製造方法は、所定の予備発泡工程を含むことを特徴とする。

すなわち、第1のスチレン系樹脂発泡成形体の製造方法(以下単に「第1の製造方法」とする)は、予備発泡機の缶内に入れた発泡性スチレン系樹脂粒子に水蒸気を投入して予備発泡粒子を得る予備発泡工程と、予備発泡粒子を型内成形する成形工程とを含み、スチレン系樹脂発泡成形体中のグラファイト含有量を3～8重量%に調整し、かつ、予備発泡工程における水蒸気投入時間を50～500秒とすることにより、熱伝導率 A ($W/m \cdot K$)と発泡倍率 B (cm^3/g)の間に上記式1の関係を有するスチレン系樹脂発泡成形体を得ることを特徴とする。

[0116] また、第2のスチレン系樹脂発泡成形体の製造方法(以下単に「第2の製造方法」とする)は、予備発泡機の缶内に入れた発泡性スチレン系樹脂粒子に水蒸気を投入して予備発泡粒子を得る予備発泡工程と、予備発泡粒子を型

内成形する成形工程とを含み、スチレン系樹脂発泡成形体中のグラファイト含有量を3～8重量％に調整し、かつ、予備発泡工程における水蒸気投入時間を50～500秒とすることにより、熱伝導率 C ($W/m \cdot K$)と発泡倍率 D (cm^3/g)の間に上記式2の関係を有するスチレン系樹脂発泡成形体を得ることを特徴とする。

[0117] 以下、第1及び第2の製造方法について、予備発泡工程及び成形工程の順でより詳しく説明する。

[0118] (予備発泡工程)

予備発泡工程は、予備発泡機を用い、最終的に得られるスチレン系樹脂発泡成形体中のグラファイト含有量が3～8重量％になるように調整し、かつ、予備発泡工程における水蒸気投入時間を50～500秒とする以外は、従来の発泡性スチレン系樹脂粒子の予備発泡と同様にして実施できる。

[0119] 予備発泡機としては公知のものを使用でき、例えば、攪拌装置を備え、発泡性スチレン系樹脂粒子が収容される缶と、該缶の下方に設置され、水蒸気を該缶に供給する蒸気チャンバーと、予備発泡粒子排出口と、を備える予備発泡機が用いられる。蒸気チャンバーには、ボイラーから水蒸気が供給される。水蒸気と圧縮空気とを混合して蒸気チャンバーに供給することもできる。本明細書において、水蒸気温度は蒸気チャンバーに導入される水蒸気の温度であり、より具体的には、蒸気チャンバーの水蒸気導入口から10cm上流側における水蒸気の温度である。また、水蒸気投入時間(秒)は、缶内に入れた発泡性スチレン系樹脂粒子に水蒸気の供給を開始してから、その発泡性スチレン系樹脂粒子が予備発泡粒子となり、それを予備発泡機の缶外に取り出すまでの間に水蒸気を投入していた時間である。予備発泡機の缶内に水蒸気を複数回に分けて投入する場合は、その投入されている時間の合計を水蒸気投入時間とする。

[0120] 缶内圧力(ゲージ圧)は、例えば、排気弁の開度を調整することにより制御できる。本明細書において、缶内圧力は、水蒸気投入中の缶の内部圧力であり、水蒸気投入中に内部圧力に変動がある場合は、所定時間(例えば1秒

）毎に内部圧力を測定し、得られた測定値の算術平均値として求められる。
加圧発泡法では水蒸気投入を間欠的に実施する場合がある。蒸気チャンバーから缶内への水蒸気供給は停止していても缶内での水蒸気雰囲気は継続していることから、この場合は缶内圧力が大気圧を超える状態で保持されている時間は水蒸気投入時間に含める。

[0121] 予備発泡工程において、水蒸気投入時間は50秒～500秒であり、好ましくは80秒～300秒、より好ましくは100秒～200秒である。水蒸気投入時間が前記範囲内であることによって、発泡倍率及び独立発泡率が高く、製造当初から長期間にわたって非常に低い熱伝導率を維持し、さらに表面美麗性にも優れた本発明のスチレン系樹脂発泡成形体を得ることができる。このような効果が得られる理由は現状では十分明らかではないが、グラファイトを高含有するにもかかわらず、グラファイトがセル膜に穴を開けることが抑制されるためであると推測される。なお、予備発泡工程で水蒸気投入時間を選択することは、通常に行なわれることであるが、グラファイトを高含有する系において、水蒸気投入時間がどのような影響を及ぼすかは現状では明らかではない。

[0122] 水蒸気投入時間が50秒未満では、発泡性樹脂粒子を所定の発泡倍率にするために、水蒸気温度を高くする必要があるが、そうすると、予備発泡中の発泡性樹脂粒子同士が接着するブロッキング現象が発生し易くなり、予備発泡収率を低下させる傾向がある。水蒸気投入時間が500秒を超えると、得られた予備発泡粒子の収縮が大きくなるため、高発泡倍率の予備発泡粒子を得ることが難しく、高発泡倍率（特に $65\text{ cm}^3/\text{g}$ 以上）のスチレン系樹脂発泡成形体を得ることが難しくなったり、得られた発泡成形体の表面美麗性が損なわれたりする傾向がある。

[0123] また、最終的に得られるスチレン系樹脂発泡成形体におけるグラファイト含有量は、例えば、発泡性スチレン系樹脂粒子中のグラファイト含有量を適宜選択することにより調整できる。なお、スチレン系樹脂発泡成形体中のグラファイト含有量は、予備発泡工程及び成形工程での発泡剤の揮散等により

、発泡性スチレン系樹脂粒子中のグラファイト含有量よりも増加する傾向があるので、その点を考慮して、発泡性スチレン系樹脂粒子のグラファイト含有量を選択すればよい。

[0124] 水蒸気投入時の缶内圧力（ゲージ圧）は特に限定されないが、好ましくは0.001～0.15 MPa、より好ましくは0.01～0.10 MPa、さらに好ましくは0.03～0.08 MPaである。缶内圧力が0.001 MPa未満では、高発泡倍率（特に65 cm³/g以上）を得る場合に、予備発泡に長時間を要し、水蒸気投入時間を500秒以下にすることが難しくなる傾向がある。缶内圧力が0.15 MPaを超えると、水蒸気の圧力を高くすることが必要になるが、そうすると、ブロッキング現象の発生数が増加し、予備発泡収率が低下する傾向がある。また、水蒸気を空気と混合することにより、水蒸気温度を調整したり、予備発泡粒子が所定の発泡倍率に達するまでの水蒸気投入時間の制御が容易になったり、予備発泡粒子の独立気泡率を高めたりすることができる。

[0125] 水蒸気温度は水蒸気と空気を混合することにより、調整することができる。水蒸気と空気を混合することにより、所定の発泡倍率に達するまでの水蒸気投入時間の制御が容易になったり、予備発泡粒子の独立気泡率を高めたりすることができる。

[0126] 缶内に導入される水蒸気の温度は特に限定されないが、好ましくは100℃を超え、130℃以下、より好ましくは105～125℃、さらに好ましくは105～120℃である。水蒸気温度が100℃以下であると、高発泡倍率（特に65 cm³/g以上）を得る場合に、予備発泡に長時間を要し、水蒸気投入時間を500秒以下にすることが難しくなる傾向がある。水蒸気温度が130℃を超えると、ブロッキング現象の発生数が増加し、予備発泡収率が低下する傾向がある。

[0127] また、発泡性スチレン系樹脂粒子の予備発泡は、一段階で行なうことが好ましい。一段階での予備発泡を行なうことにより、単に断熱性及び軽量性に優れるだけでなく、表面美麗性や、内部における発泡粒子同士の融着性が一

層向上したスチレン系樹脂発泡成形体を得ることができる。予備発泡を二段階で行なう場合には、容易に高発泡倍率（例えば $65 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上）とすることができるが、表面美麗性や、内部における発泡粒子同士の融着性が低下する傾向がある。

[0128] また、予備発泡工程は、連続法及びバッチ法のいずれでも行なうことができる。

連続法は、缶内への発泡性スチレン系樹脂粒子の供給、及び缶上部に設けられた排出口からの予備発泡粒子の排出を連続的行なう方法である。予備発泡粒子の発泡倍率は、例えば、発泡性スチレン系樹脂粒子の缶内への時間当たりの投入量（重量）を適宜選択することにより調整できる。連続法の場合は缶内へ発泡性スチレン系樹脂粒子が供給されてから予備発泡粒子が排出されるまでの予備発泡機缶内での滞留時間を水蒸気投入時間とする。

[0129] また、バッチ法は、缶内に所定量の発泡性スチレン系樹脂粒子を入れ、これを所定の発泡倍率に予備発泡させた後に水蒸気の供給を停止し、次いで必要に応じて空気を缶内に吹き込んで予備発泡粒子を冷却及び乾燥し、缶内から取り出す方法である。予備発泡粒子の発泡倍率は、発泡性スチレン系樹脂粒子のバッチあたりの缶内への投入量（重量）を適宜選択することにより調整できる。バッチ法は、投入された発泡性スチレン系樹脂粒子を所定容積まで予備発泡させる方法であることから、バッチ当りの投入量を減らすほど、得られる予備発泡粒子の発泡倍率は高くなる。

[0130] 次に、成形工程では、上記で得られた予備発泡粒子を用いる以外は、従来の発泡成形法と同様にして、スチレン系樹脂発泡成形体を得ることができる。

[0131] スチレン系樹脂発泡成形体の平均セル径を好ましくは $70 \sim 250 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $90 \sim 200 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $100 \sim 180 \mu\text{m}$ に調整することが望ましい。平均セル径が前記範囲にあることによって、断熱性の高いスチレン系樹脂発泡成形体となる。平均セル径が $70 \mu\text{m}$ 未満では、該発泡成形体の独立気泡率が低下し、また、 $250 \mu\text{m}$ を超えると断熱性

が低下する。平均セル径は、例えば、造核剤の量を適宜選択することにより調整できる。

- [0132] また、本発明では、予備発泡粒子、及びスチレン系樹脂発泡成形体の独立気泡率をそれぞれ97～100%に調整することが好ましい。予備発泡粒子の独立気泡率が97%未満では、これを用いて得られるスチレン系樹脂発泡成形体の表面美麗性が低下する傾向がある。また、スチレン系樹脂発泡成形体の独立気泡率が97%未満では、その断熱性が低下する傾向がある。独立気泡率は、例えば、缶内又は成形金型内に水蒸気と空気との混合物を導入し、該混合物における水蒸気の割合を適宜選択することにより、調整できる。

実施例

- [0133] 以下に、実施例および比較例を挙げて、本発明を具体的に説明するが、これらに限定されるものではない。以下において、特に断らない限り、「部」及び「%」はそれぞれ「重量部」及び「重量%」を示すものとする。

- [0134] 尚、実施例における測定方法および評価方法は、以下のとおりである。

- [0135] (1) スチレン系樹脂発泡成形体の熱伝導率A

スチレン系樹脂発泡成形体から、長さ300mm×幅300mmのサンプルを切り出した。厚み方向はスチレン系樹脂発泡成形体の厚さ25mmをそのまま使用した。従ってサンプルの長さ300mm×幅300mmの2面はスチレン系樹脂発泡成形体の成形された時の表面のままである。このような、成形された時の表面を一般的に表面スキンと呼ぶ。サンプルを50℃温度下にて48時間静置し、さらに、23℃温度下にて24時間静置した後、熱伝導率測定装置（英弘精機（株）製、HC-074）を用いて、JIS A 1412-2：1999に準拠して熱流計法にて平均温度23℃、温度差20℃で熱伝導率Aを測定した。

- [0136] (2) 50℃で30日間乾燥した後のスチレン系樹脂発泡成形体の熱伝導率C

スチレン系樹脂発泡成形体から、(1)と同様に長さ300mm×幅300mm×厚さ25mmのサンプルを切り出した。サンプルを50℃温度下に

て30日間静置し、さらに、23℃温度下にて24時間静置した後、熱伝導率測定装置（英弘精機（株）製、HC-074）を用いて、JIS A1412-2:1999に準拠して熱流計法にて平均温度23℃、温度差20℃で熱伝導率Cを測定した。

[0137] （3）グラファイト含有量

発泡性スチレン系樹脂粒子約10mgを採取し、又はスチレン系樹脂発泡成形体から約10mgの試験片を切り出し、サンプルとした。このサンプルを、熱分析システム：EXSTAR6000を備えた熱重量測定装置（エスアイアイ・ナノテクノロジー（株）製、TG/DTA 220U）を用いて、下記Ⅰ～Ⅲを連続で実施し、Ⅲにおける重量減少量をグラファイト重量とし、試験片重量に対するパーセントで表す。

[0138] Ⅰ．200mL/分の窒素気流下で40℃から600℃まで20℃/分で昇温した後600℃で10分保持

Ⅱ．200mL/分の窒素気流下で600℃から400℃まで10℃/分で降温した後400℃で5分保持

Ⅲ．200mL/分の空気気流下で400℃から800℃まで20℃/分で昇温した後800℃で15分保持

[0139] （4）グラファイトの平均粒径（ μm ）、比表面積（ m^2/cm^3 ）、90%粒径及び10%粒径の測定

レーザー回折・散乱式粒度分析計（日機装（株）製、Microtrac MT3300 Ⅱ）を用いて測定した。グラファイトを水中に分散させ、レーザー回折散乱法により粒度分布、比表面積を測定した。全粒子の体積に対する粒径が小さい方からの累積体積が50%になる時の粒径を平均粒径とした。また、全粒子の体積に対する粒径が小さい方からの累積体積が10%になる時の粒径を10%粒径、粒径が小さい方からの累積体積が90%になる時の粒径を90%粒径とし、90%粒径を10%粒径で除した値を算出して（90%粒径/10%粒径）値とした。

測定条件：溶媒＝水、溶媒屈折率＝1.333、粒子透過性＝吸収

[0140] (5) 臭素含有量測定方法

臭素の含有量は、下記酸素フラスコ燃焼法の後、下記イオンクロマト法（以下、「ＩＣ法」と略す。）により、臭素の定量分析を行い、求めた。

[0141] [酸素フラスコ燃焼法]

導火部を有する濾紙の中央に、試料（スチレン系樹脂発泡成形体 5 m g）を置き、導火部を固定したまま濾紙を縦方向に三つ折りする。その後、濾紙を横方向に三つ折りにし、試料を包含した濾紙を、5 0 0 m l の燃焼フラスコの共栓部（ガラス栓）に取り付けた白金バスケットに入れる。他方、燃焼フラスコの三角フラスコには、2 5 m l の吸収液（飽水ヒドラジン 1 滴を滴下した超純水）を入れ、さらに酸素を満たしておく。

[0142] 濾紙の導火部に点火し、濾紙が固定された白金バスケットを三角フラスコに挿入し、三角フラスコ内部で試料を燃焼させる。燃焼終了後に、燃焼フラスコを傾斜させて 2 分間振盪し、その後 1 時間放置することにより、燃焼により発生した臭素を吸収液に吸収させる。

[0143] [ＩＣ法]

酸素フラスコ燃焼法により得られた吸収液を、イオンクロマト法により、以下の条件にて、臭素イオン量を測定した。

[0144] 機種：ダイオネクス社製、ＩＣＳ－２０００

カラム：IonPac AG18, AS18 (4 mm φ × 250 mm)

溶離液：ＫＯＨグラジエント（溶離液ジェネレータ使用）

容離液流量：1. 0 m l / 分

試料注入量：5 0 μ l

検出器：電気伝導度検出器

試料中の臭素濃度は、下式を用いて算出した。

[0145] 試料中の臭素濃度 (%) = [{ スチレン系樹脂発泡成形体の ＩＣ測定結果 (m g / l) - ブランク試験結果 (m g / l) } × 2 5 (m l) × 1 0 0 0] / { 試料採取量 (m g) × 1 0 0 0 0 }

[0146] (6) 発泡倍率

スチレン系樹脂発泡成形体から、(1)と同様に長さ300mm×幅300mm×厚さ25mmのサンプルを切り出した。サンプルの重量(g)を測定すると共に、ノギスを用いて、縦寸法、横寸法、厚さ寸法を測定した。測定された各寸法からサンプルの体積(cm^3)を計算し、下記計算式に従って発泡倍率を算出した。

[0147] 発泡倍率(倍) = サンプル体積(cm^3) / サンプル重量(g)

スチレン系樹脂発泡成形体の発泡倍率(倍)は慣習的に cm^3/g で求められている。

[0148] (7) スチレン系樹脂発泡成形体の難燃性の評価方法

(自己消火性)

得られた発泡成形体に対して、60℃温度下にて48時間静置し、さらに23℃温度下にて24時間静置した後、JIS A9511:2006R(発泡プラスチック保温材)測定方法Aに準じた評価を行った。

○: 消火時間が3秒以内。

×: 消火時間が3秒を超える、又は、消火しなかった。

得られた発泡成形体に対して、60℃温度下にて48時間静置し、さらに23℃温度下にて24時間静置した後、JIS K7201に準じて、最低酸素指数を測定した。

[0149] (8) スチレン系樹脂発泡成形体の平均セル径の評価方法

スチレン系樹脂発泡成形体をカミソリで切削し、光学顕微鏡で断面を観察した。断面の1000 μm ×1000 μm 四方(100倍の画像では100mm×100mm四方)の範囲内に存在するセル数を計測し、下記式(面積平均径)で測定した値を平均セル径とした。各サンプル5個の平均セル径を測定し、その平均を水準の平均セル径とした。

平均セル径(μm) = $2 \times (1000 \mu\text{m} \times 1000 \mu\text{m} / \text{セル数})^{1/2}$

[0150] (9) 予備発泡粒子及びスチレン系樹脂発泡成形体の独立気泡率の評価方法

空気比較式比重計(BECKMAN社製、930型)を用いて、得られた

予備発泡粒子及びスチレン系樹脂発泡成形体の独立気泡体積を求め、かかる独立気泡体積を別途エタノール浸漬法で求めた見かけ体積で除することにより、独立気泡率を算出した。

[0151] (10) スチレン系樹脂発泡成形体の表面美麗性の評価方法

スチレン系樹脂発泡成形体の表面美麗性は、成形後のスチレン系樹脂発泡成形体を約35℃の乾燥室で一昼夜保管したものを、パネラー10名により目視観察し、下記5段階に評価した。各パネラーの値を算術平均し、小数点第2位を四捨五入して評価値を求めた。

- 5 ; 粒子間隙がほとんど無く綺麗である。
- 4 ; 粒子間隙は若干見られる。
- 3 ; 粒子間隙はあるが実用上問題ない最低レベルである。
- 2 ; 粒子間隙が多数あり問題がある。
- 1 ; 使用できないレベルである、

[0152] (11) 予備発泡時のブロッキング量の評価方法

予備発泡粒子を目開き1cmの篩に通し、篩上に残った数個の予備発泡粒子が結合したもの（ブロッキング）の重量を測定し、予備発泡に使用した発泡性スチレン系樹脂粒子の重量に対する割合を、以下の式により算出し、予備発泡時のブロッキング量（%）とした。

$$\text{ブロッキング量 (\%)} = (X / Y) \times 100。$$

〔式中、Xはブロッキングの重量を、Yは発泡性スチレン系樹脂粒子の重量を示す。〕

[0153] 以下に、実施例および比較例で用いた原材料を示す。

[0154] (スチレン系樹脂)

(A) ポリスチレンホモポリマー [PSジャパン (株) 製、680]

(発泡剤)

(B1) ノルマルペンタン [和光純薬工業 (株) 製、試薬品]

(B2) イソペンタン [和光純薬工業 (株) 製、試薬品]

[0155] (グラファイト)

(C 1) グラファイト [(株) 丸豊鋳材製作所製、鱗片状黒鉛 S G P - 4 O B]

(C 2) グラファイト [伊藤黒鉛工業 (株) 製、鱗片状黒鉛 W - 5]

(C 3) グラファイト [日本黒鉛工業 (株) 製、鱗片状黒鉛 J - C P B]

(C 4) グラファイト [伊藤黒鉛工業 (株) 製、鱗片状黒鉛 X - 1 0]

(C 5) グラファイト [(株) 中越黒鉛工業所製、鱗状黒鉛 B F - 3 A K]

(C 6) グラファイト [(株) 中越黒鉛工業所製、鱗状黒鉛 B F - 1 0 A K]

(C 7) グラファイト [日本黒鉛工業 (株) 製、鱗片状黒鉛 U C P]

[0156] (臭素系難燃剤)

(D) 2, 2 - ビス [4 - (2, 3 - ジブロモ - 2 - メチルプロポキシ) - 3, 5 - ジブロモフェニル] プロパン [第一工業製薬 (株) 製、S R - 1 3 0 : 1 % 重量減少温度 = 2 3 1 °C、臭素含有量 = 6 6 %]

(熱安定剤)

(E 1) テトラキス (2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジルオキシカルボニル) ブタン

(E 2) ビス (2, 6 - ジ - t - ブチル - 4 - メチルフェニル) ペンタエリスリトールジホスファイト [Chemtura 社製、U l t r a n o x 6 2 6]

(臭素系難燃剤と熱安定剤との混合物)

(F) 臭素系難燃剤 (D) 9 5 部に対して、熱安定剤として (E 1) 3 部および (E 2) 2 部を混合した。

[0157] (造核剤)

(G) タルク [林化成 (株) 製、タルカンパウダー P K - S]

[0158] (グラファイトマスターバッチ)

(H 1) バンバリーミキサーに、ポリスチレンホモポリマー (A) 1 0 0 部、グラファイト (C 1) 6 7 部を投入して設定温度 2 2 0 °C にて 1 0 分間

熔融混練した後、ルーダーに供給して先端に取り付けられた小穴を有するダイスを通して吐出300kg/hで押出されたストランド状の樹脂を20℃の水槽で冷却固化させた後、切断してマスターバッチを得た。マスターバッチ中のグラファイト含有量は40%であった。

[0159] (H2) グラファイト(C1)に代えてグラファイト(C2)を用いる以外は(H1)と同様にマスターバッチを得た。マスターバッチ中のグラファイト含有量は40%であった。

[0160] (H3) グラファイト(C1)に代えてグラファイト(C3)を用いる以外は(H1)と同様にマスターバッチを得た。マスターバッチ中のグラファイト含有量は40%であった。

[0161] (H4) グラファイト(C1)に代えてグラファイト(C4)を用いる以外は(H1)と同様にマスターバッチを得た。マスターバッチ中のグラファイト含有量は40%であった。

[0162] (H5) グラファイト(C1)に代えてグラファイト(C5)を用いる以外は(H1)と同様にマスターバッチを得た。マスターバッチ中のグラファイト含有量は40%であった。

[0163] (H6) グラファイト(C1)に代えてグラファイト(C6)を用いる以外は(H1)と同様にマスターバッチを得た。マスターバッチ中のグラファイト含有量は40%であった。

[0164] (H7) グラファイト(C1)に代えてグラファイト(C7)を用いる以外は(H1)と同様にマスターバッチを得た。マスターバッチ中のグラファイト含有量は40%であった。

[0165] (臭素系難燃剤と熱安定剤との混合物のマスターバッチ)

(I) 二軸押出機に、ポリスチレンホモポリマー(A)100部を供給して熔融混練した後、押出機途中より臭素系難燃剤と熱安定剤との混合物(F)を73部供給して、さらに熔融混練した。押出機先端に取り付けられた小穴を有するダイスを通して、吐出300kg/hで押出されたストランド状の樹脂を20℃の水槽で冷却固化させた後、切断して臭素系難燃剤と熱安

定剤との混合物のマスターバッチを得た。このとき押出機の設定温度は170℃で実施した。マスターバッチ中の臭素系難燃剤含有量は40%であった。

[0166] 以下において、実施例1～19及び比較例1～5は、本発明のスチレン系樹脂発泡成形体に関し、実施例20～36及び比較例6～14は本発明の発泡性スチレン系樹脂粒子とその製造方法、該発泡性樹脂粒子を用いた予備発泡粒子及びスチレン系樹脂発泡体に関し、実施例37～53及び比較例15～25は本発明のスチレン系樹脂発泡成形体の製造方法に関する。

[0167] (実施例1)

[スチレン系樹脂粒子の作製]

スチレン系樹脂(A)85.1部に対して、臭素系難燃剤と熱安定剤との混合物のマスターバッチ(I)5.95部、グラファイトマスターバッチ(H1)8.75部、タルク(G)0.2部をブレンダーに投入して、10分間ブレンドして、樹脂組成物を得た。

[0168] 得られた樹脂組成物を、口径90mm単軸押出機に供給して、押出機内で熔融混練し、押出機先端に取り付けられた直径1.4mmの小穴が140個設けられたダイスを通して、吐出量335kg/時間で押出されたストランド状の樹脂を20℃の水槽で冷却固化させた後、ストランドカッターでスチレン系樹脂粒子を得た。このとき押出機先端部での樹脂の温度が245℃、押出機内滞留時間3分であった。

[0169] [発泡性スチレン系樹脂粒子の作製]

容積6Lの攪拌装置付きオートクレーブ内に、得られたスチレン系樹脂粒子100部に対して、脱イオン水200部、リン酸三カルシウム1部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.03部、塩化ナトリウム4部を投入し、オートクレーブを密閉した。その後、1時間で105℃まで加温した後、発泡剤として混合ペンタン[ノルマルペンタン(B1)80%とイソペンタン(B2)20%の混合物]8部を25分間かけてオートクレーブ内に添加した後、115℃まで10分かけて昇温し、そのまま4時間保持した。

[0170] 次いで、室温まで冷却し、オートクレーブから発泡剤が含浸された樹脂粒子を取り出し、塩酸で酸洗後、水洗し、遠心分離機で脱水後、気流乾燥機で樹脂粒子表面に付着している水分を乾燥させ、発泡性スチレン系樹脂粒子を得た。

[0171] 得られた発泡性スチレン系樹脂粒子 100 部に対して、ステアリン酸亜鉛 0.08 部をドライブレンドした後、15℃で保管した。

[0172] [予備発泡粒子の作製]

発泡性スチレン系樹脂粒子を作製し、15℃で保管してから2週間後に発泡性スチレン系樹脂粒子を予備発泡機〔大開工業株式会社製、BHP-300〕に投入し、0.08 MPaの水蒸気を予備発泡機に導入して発泡させ、嵩倍率において発泡倍率40倍の予備発泡粒子を得た。

[0173] 同様に嵩倍率において50倍、60倍、70倍、80倍の予備発泡粒子を得た。

[0174] [スチレン系樹脂発泡成形体の作製]

得られた嵩倍率40倍の予備発泡粒子を、発泡スチロール用成形機〔ダイセン工業（株）製、KR-57〕に取り付けた型内成形用金型（長さ450 mm×幅310 mm×厚み25 mm）内に充填して、0.06 MPaの水蒸気を導入して型内発泡させた後、金型に水を3秒間噴霧して冷却した。スチレン系樹脂発泡成形体が金型を押す圧力が0.015 MPa（ゲージ圧力）なるまでスチレン系樹脂発泡成形体を金型内に保持した後に、スチレン系樹脂発泡成形体取り出して、外観美しい直方体状のスチレン系樹脂発泡成形体を得た。発泡倍率は40倍であった。

[0175] 嵩倍率50倍、60倍、70倍、80倍の予備発泡粒子から同様にスチレン系樹脂発泡成形体を作製した。発泡倍率はそれぞれ50倍、60倍、70倍、80倍であった。

[0176] （実施例2）

[スチレン系樹脂粒子の作製]において、スチレン系樹脂（A）83.85部、グラファイトマスターバッチ（H1）10部に変更した以外は実施例

1と同様の操作によりスチレン系樹脂発泡成形体を得た。

[0177] (実施例3)

〔スチレン系樹脂粒子の作製〕において、スチレン系樹脂(A) 81.3部、グラファイトマスターバッチ(H1) 12.5部に変更した以外は実施例1と同様の操作によりスチレン系樹脂発泡成形体を得た。

[0178] (実施例4)

〔スチレン系樹脂粒子の作製〕において、スチレン系樹脂(A) 76.3部、グラファイトマスターバッチ(H1) 17.5部に変更した以外は実施例1と同様の操作によりスチレン系樹脂発泡成形体を得た。

[0179] (実施例5)

〔スチレン系樹脂粒子の作製〕において、スチレン系樹脂(A) 89.8部、グラファイトマスターバッチ(H1) 10部に変更し、臭素系難燃剤と熱安定剤との混合物のマスターバッチ(I)を使用しない以外は実施例1と同様の操作によりスチレン系樹脂発泡成形体を得た。

[0180] (実施例6)

〔発泡性スチレン系樹脂粒子の作製〕において混合ペンタンを10部に変更した以外は実施例1と同様の操作によりスチレン系樹脂発泡成形体を得た。

[0181] (実施例7)

〔発泡性スチレン系樹脂粒子の作製〕において混合ペンタンを10部に変更した以外は実施例2と同様の操作によりスチレン系樹脂発泡成形体を得た。

[0182] (実施例8)

〔発泡性スチレン系樹脂粒子の作製〕において混合ペンタンを10部に変更した以外は実施例3と同様の操作によりスチレン系樹脂発泡成形体を得た。

[0183] (実施例9)

〔発泡性スチレン系樹脂粒子の作製〕において混合ペンタンを10部に変更した以外は実施例4と同様の操作によりスチレン系樹脂発泡成形体を得た。

更した以外は実施例 4 と同様の操作によりスチレン系樹脂発泡成形体を得た。
。

[0184] (実施例 1 0)

〔発泡性スチレン系樹脂粒子の作製〕において混合ペントンを 1 0 部に変更した以外は実施例 5 と同様の操作によりスチレン系樹脂発泡成形体を得た。
。

[0185] (実施例 1 1)

〔スチレン系樹脂粒子の作製〕において、グラファイトマスターバッチ (H 1) をグラファイトマスターバッチ (H 2) に変更した以外は実施例 2 と同様の操作によりスチレン系樹脂発泡成形体を得た。

[0186] (実施例 1 2)

〔スチレン系樹脂粒子の作製〕において、グラファイトマスターバッチ (H 1) をグラファイトマスターバッチ (H 2) に変更した以外は実施例 4 と同様の操作によりスチレン系樹脂発泡成形体を得た。

[0187] (実施例 1 3)

〔スチレン系樹脂粒子の作製〕において、グラファイトマスターバッチ (H 1) をグラファイトマスターバッチ (H 3) に変更した以外は実施例 2 と同様の操作によりスチレン系樹脂発泡成形体を得た。

[0188] (実施例 1 4)

〔スチレン系樹脂粒子の作製〕において、グラファイトマスターバッチ (H 1) をグラファイトマスターバッチ (H 3) に変更した以外は実施例 4 と同様の操作によりスチレン系樹脂発泡成形体を得た。

[0189] (実施例 1 5)

〔スチレン系樹脂粒子の作製〕において、グラファイトマスターバッチ (H 1) をグラファイトマスターバッチ (H 4) に変更した以外は実施例 2 と同様の操作によりスチレン系樹脂発泡成形体を得た。

[0190] (実施例 1 6)

〔スチレン系樹脂粒子の作製〕において、グラファイトマスターバッチ (H

1) をグラファイトマスターバッチ (H 4) に変更した以外は実施例 4 と同様の操作によりスチレン系樹脂発泡成形体を得た。

[0191] (実施例 1 7)

[発泡性スチレン系樹脂粒子の作製]

スチレン系樹脂 (A) 93.3 部に対して、臭素系難燃剤と熱安定剤の混合物 (F) を 2.5 部、グラファイト (C 1) 4 部、タルク (G) 0.2 部をブレンダーに投入して、10 分間ブレンドして、樹脂組成物を得た。得られた樹脂組成物を口径 65 mm の単軸押出機 (第一押出機) と口径 90 mm の単軸押出機 (第二押出機) を直列に連結したタンデム型二段押出機へ供給し、口径 65 mm 押出機の設定温度 220℃にて熔融混練した。口径 65 mm 押出機 (第一押出機) の途中から、上記樹脂組成物 100 部に対して、混合ペンタン [ノルマルペンタン (B 1) 80%とイソペンタン (B 2) 20%の混合物] 8 部の割合で圧入した。その後、230℃に設定された継続管を通じて、口径 90 mm 押出機 (第二押出機) に供給した。

[0192] 口径 90 mm 押出機 (第二押出機) にて樹脂温度を 167℃まで熔融樹脂を冷却した後、275℃に設定した第 2 押出機の先端に取り付けられた直径 0.7 mm、ランド長 3.0 mm の小孔を 40 個有するダイリップから、吐出量 50 kg/時間で、温度 60℃および 0.9 MPa の加圧循環水中に押出した。押し出された熔融樹脂は、ダイリップに接触する 10 枚の刃を有する回転カッターを用いて、2500 rpm の条件にて切断・小粒化され、遠心脱水機に移送されて、発泡性スチレン系樹脂粒子を得た。このとき第一押出機内滞留時間 4 分であった。

得られた発泡性スチレン系樹脂粒子 100 部に対して、ステアリン酸亜鉛 0.08 部をドライブレンドした後、15℃で保管した。

[0193] [予備発泡粒子の作製]

実施例 1 同様の操作で予備発泡粒子を得た。

[スチレン系樹脂発泡成形体の作製]

実施例 1 同様の操作でスチレン系樹脂発泡成形体を得た。

[0194] (実施例 18)

[発泡性スチレン系樹脂粒子の作製]において、スチレン系樹脂 (A) 90 . 3 部、グラファイト (C 1) 7 部に変更した以外は実施例 17 と同様の操作によりスチレン系樹脂発泡成形体を得た。

実施例 1 ～ 18 で得られたスチレン系樹脂発泡成形体の評価結果を表 1 に示す。

[0195]

[表1]

		実施例																	
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
グラファイト	含有量(%)	3.4	3.9	4.9	6.8	3.9	3.4	3.9	4.8	6.8	3.9	3.9	6.8	3.9	6.8	3.9	6.8	3.9	6.8
	平均粒径(μm)	5.05	5.05	5.05	5.05	5.05	5.05	5.05	5.05	5.05	5.05	4.10	4.10	5.52	5.52	9.73	9.73	5.05	5.05
	比表面積(m ² /cm ³)	1.70	1.70	1.70	1.70	1.70	1.70	1.70	1.70	1.70	1.70	1.57	1.57	1.32	1.32	0.81	0.81	1.70	1.70
	90%粒径/10%粒径	5.47	5.47	5.47	5.47	5.47	5.47	5.47	5.47	5.47	5.47	2.68	2.68	4.21	4.21	5.83	5.83	5.47	5.47
臭素含有量(%)		1.35	1.35	1.35	1.35	無	1.35	1.35	1.35	1.35	無	1.35	1.35	1.35	1.35	1.35	1.35	1.40	1.40
燃焼性	自己消火性	○	○	○	○	×	○	○	○	○	×	○	○	○	○	○	○	○	○
	LOI	28	28	28	28	18	28	28	28	28	18	28	28	28	28	28	28	28	28
熱伝導率A (W/mK)	発泡倍率B	X値																	
	40倍	0.0282	0.0275	0.0274	0.0271	0.0266	0.0273	0.0265	0.0264	0.0256	0.0263	0.0278	0.0277	0.0281	0.0280	0.0282	0.0281	0.0273	0.0272
	50倍	0.0290	0.0283	0.0282	0.0279	0.0274	0.0281	0.0273	0.0272	0.0269	0.0264	0.0271	0.0286	0.0285	0.0288	0.0289	0.0289	0.0281	0.0280
	60倍	0.0298	0.0291	0.0290	0.0287	0.0282	0.0289	0.0281	0.0280	0.0277	0.0272	0.0279	0.0294	0.0293	0.0297	0.0296	0.0298	0.0289	0.0288
	70倍	0.0305	0.0298	0.0297	0.0294	0.0289	0.0296	0.0288	0.0287	0.0284	0.0279	0.0286	0.0301	0.0300	0.0304	0.0303	0.0305	0.0304	0.0295
熱伝導率C (50℃で30 日間乾燥 後、W/mK)	80倍	0.0313	0.0306	0.0305	0.0302	0.0297	0.0304	0.0296	0.0295	0.0292	0.0294	0.0309	0.0308	0.0312	0.0311	0.0313	0.0312	0.0304	0.0303
	発泡倍率D	Y値																	
	40倍	0.0307	0.0297	0.0296	0.0293	0.0288	0.0295	0.0296	0.0295	0.0292	0.0287	0.0294	0.0300	0.0299	0.0306	0.0302	0.0307	0.0306	0.0295
	50倍	0.0315	0.0305	0.0304	0.0301	0.0296	0.0303	0.0304	0.0303	0.0300	0.0295	0.0302	0.0308	0.0307	0.0314	0.0310	0.0315	0.0314	0.0303
	60倍	0.0323	0.0313	0.0312	0.0309	0.0304	0.0311	0.0312	0.0311	0.0308	0.0303	0.0310	0.0316	0.0315	0.0322	0.0318	0.0323	0.0322	0.0311
	70倍	0.0330	0.0320	0.0319	0.0316	0.0311	0.0318	0.0319	0.0318	0.0315	0.0310	0.0317	0.0323	0.0322	0.0329	0.0325	0.0330	0.0329	0.0318
	80倍	0.0338	0.0328	0.0327	0.0324	0.0319	0.0326	0.0327	0.0326	0.0323	0.0318	0.0325	0.0331	0.0330	0.0337	0.0333	0.0338	0.0337	0.0326

$$X\text{値}(W/mK)=0.0251+0.0000776 \times B, Y\text{値}(W/mK)=0.0276+0.0000776 \times D$$

[0196] (比較例 1)

[スチレン系樹脂粒子の作製]において、スチレン系樹脂 (A) を 93.85 部に変更し、グラファイトマスターバッチ (H1) を使用しないこと以外は実施例 1 と同様の操作によりスチレン系樹脂発泡成形体を得た。

[0197] (比較例 2)

[スチレン系樹脂粒子の作製]において、スチレン系樹脂 (A) を 99.8 部に変更し、グラファイトマスターバッチ (H1) 及び臭素系難燃剤と熱安定剤との混合物のマスターバッチ (I) を使用しないこと以外は実施例 1 と同様の操作によりスチレン系樹脂発泡成形体を得た。

[0198] (比較例 3)

[スチレン系樹脂粒子の作製]において、スチレン系樹脂 (A) を 87.6 部、グラファイトマスターバッチ (H1) を 6.25 部に変更した以外は実施例 1 と同様の操作によりスチレン系樹脂発泡成形体を得た。

[0199] (比較例 4)

[スチレン系樹脂粒子の作製]において、スチレン系樹脂 (A) を 68.85 部、グラファイトマスターバッチ (H1) を 25 部に変更した以外は実施例 1 と同様の操作を実施したが、発泡成形体表面の発泡スチレン系樹脂粒子同士の間隙が埋まらないため表面が平滑にならず、さらに成形直後から発泡成形体が大きく収縮したため、評価を実施できるサンプルは得られなかった。

比較例 1 ～ 4 で得られたスチレン系樹脂発泡成形体の評価結果を表 2 に示す。

[0200]

[表2]

			比較例			
			1	2	3	4
グラファイト	含有量(%)		—	—	2.4	9.8
	平均粒径(μm)		—	—	5.05	5.05
	比表面積(m ² /cm ³)		—	—	1.70	1.70
	90%粒径／10%粒径		—	—	5.47	5.47
臭素含有量(%)			1.35	—	1.35	1.35
燃 焼 性	自己消火性		○	×	○	—
	LOI		28	18	28	—
熱 伝 導 率 A (W/mK)	発泡倍率 B	X値				
	40倍	0.0282	0.0356	0.0351	0.0284	—
	50倍	0.0290	0.0364	0.0359	0.0292	—
	60倍	0.0298	0.0372	0.0367	0.0300	—
	70倍	0.0305	0.0379	0.0374	0.0307	—
	80倍	0.0313	0.0387	0.0382	0.0315	—
熱 伝 導 率 C (50℃で 30 日間乾燥 後、W/mK)	発泡倍率 D	Y値				
	40倍	0.0307	0.0381	0.0376	0.0309	—
	50倍	0.0315	0.0389	0.0384	0.0317	—
	60倍	0.0323	0.0397	0.0392	0.0325	—
	70倍	0.0330	0.0404	0.0399	0.0332	—
	80倍	0.0338	0.0412	0.0407	0.0340	—

$$X\text{値} = 0.0251 + 0.0000776 \times B, Y\text{値} = 0.0276 + 0.0000776 \times D$$

[0201] (実施例 19)

下記N o. 1～9のスチレン系樹脂粒子及びスチレン系樹脂発泡成形体を製造した。

<N o. 1>

[スチレン系樹脂粒子の作製]において、スチレン系樹脂(A)85.91部、グラファイトマスターバッチ(H1)7.94部に変更した以外は実施例1と同様の操作により発泡性樹脂粒子を得、さらにスチレン系樹脂発泡成形体を得た。スチレン系樹脂発泡成形体のグラファイト含有量は3.1%であった。

[0202] <N o. 2>

[スチレン系樹脂粒子の作製]において、スチレン系樹脂(A)79.76部、グラファイトマスターバッチ(H1)14.09部に変更した以外は実施例1と同様の操作により発泡性樹脂粒子を得、さらにスチレン系樹脂発泡成形体を得た。スチレン系樹脂発泡成形体のグラファイト含有量は5.5%であった。

[0203] <No. 3>

[スチレン系樹脂粒子の作製]において、スチレン系樹脂（A）77.19部、グラファイトマスターバッチ（H1）16.66部に変更した以外は実施例1と同様の操作により発泡性樹脂粒子を得、さらにスチレン系樹脂発泡成形体を得た。スチレン系樹脂発泡成形体のグラファイト含有量は6.5%であった。

[0204] <No. 4>

[スチレン系樹脂粒子の作製]において、スチレン系樹脂（A）74.63部、グラファイトマスターバッチ（H1）19.22部に変更した以外は実施例1と同様の操作により発泡性樹脂粒子を得、さらにスチレン系樹脂発泡成形体を得た。スチレン系樹脂発泡成形体のグラファイト含有量は7.5%であった。

[0205] <No. 5>

[スチレン系樹脂粒子の作製]において、スチレン系樹脂（A）73.35部、グラファイトマスターバッチ（H1）20.50部に変更した以外は実施例1と同様の操作により発泡性樹脂粒子を得、さらにスチレン系樹脂発泡成形体を得た。スチレン系樹脂発泡成形体のグラファイト含有量は8.0%であった。

[0206] <No. 6>

[スチレン系樹脂粒子の作製]において、グラファイトマスターバッチ（H1）を、鱗片状黒鉛BF-3AKを用いたグラファイトマスターバッチ（H5）に変更した以外は実施例2と同様の操作により発泡性樹脂粒子を得、さらにスチレン系樹脂発泡成形体を得た。

[0207] <No. 7>

[スチレン系樹脂粒子の作製]において、グラファイトマスターバッチ（H1）を、鱗片状黒鉛BF-3AKを用いたグラファイトマスターバッチ（H5）に変更した以外は実施例4と同様の操作により発泡性樹脂粒子を得、さらにスチレン系樹脂発泡成形体を得た。

[0208] <No. 8>

[スチレン系樹脂粒子の作製]において、グラファイトマスターバッチ（H1）を、鱗片状黒鉛BF-10AKを用いたグラファイトマスターバッチ（H6）に変更した以外は実施例2と同様の操作により発泡性樹脂粒子を得、さらにスチレン系樹脂発泡成形体を得た。

[0209] <No. 9>

[スチレン系樹脂粒子の作製]において、グラファイトマスターバッチ（H1）を、鱗片状黒鉛BF-10AKを用いたグラファイトマスターバッチ（H6）に変更した以外は実施例4と同様の操作により発泡性樹脂粒子を得、さらにスチレン系樹脂発泡成形体を得た。

[0210] （比較例5）

下記No. 10～14の発泡性樹脂粒子及びスチレン系樹脂発泡成形体を製造した。

<No. 10>

[スチレン系樹脂粒子の作製]において、スチレン系樹脂（A）91.2部、グラファイトマスターバッチ（H1）2.56部に変更した以外は実施例1と同様の操作により発泡性樹脂粒子を得、さらにスチレン系樹脂発泡成形体を得た。スチレン系樹脂発泡成形体のグラファイト含有量は1.0%であった。

[0211] <No. 11>

[スチレン系樹脂粒子の作製]において、スチレン系樹脂（A）88.73部、グラファイトマスターバッチ（H1）5.13部に変更した以外は実施例1と同様の操作により発泡性樹脂粒子を得、さらにスチレン系樹脂発泡成形体を得た。スチレン系樹脂発泡成形体のグラファイト含有量は2.0%であった。

[0212] <No. 12>

[スチレン系樹脂粒子の作製]において、スチレン系樹脂（A）72.07部、グラファイトマスターバッチ（H1）21.78部に変更した以外は

実施例 1 と同様の操作により、発泡性樹脂粒子を得、さらにスチレン系樹脂発泡成形体を得た。スチレン系樹脂発泡成形体のグラファイト含有量は 8.5 % であった。

[0213] <No. 13>

[スチレン系樹脂粒子の作製] において、グラファイトマスターバッチ (H1) を、鱗片状黒鉛 UCP を用いたグラファイトマスターバッチ (H7) に変更した以外は実施例 2 と同様の操作により発泡性樹脂粒子を得、さらにスチレン系樹脂発泡成形体を得た。

[0214] <No. 14>

[スチレン系樹脂粒子の作製] において、グラファイトマスターバッチ (H1) を、鱗片状黒鉛 UCP を用いたグラファイトマスターバッチ (H7) に変更した以外は実施例 4 と同様の操作により発泡性樹脂粒子を得、さらにスチレン系樹脂発泡成形体を得た。

[0215] 実施例 19 及び比較例 5 で得られたスチレン系樹脂発泡成形体の評価結果を表 3 に示す。なお、表 1 ～ 3 に示すグラファイト含有量は、スチレン系樹脂発泡成形体におけるグラファイト含有量である。

[0216]

[表3]

		実施例19										比較例5			
No.		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
グラファイト	含有量(%)	3.1	5.5	6.5	7.5	8.0	3.9	6.8	3.9	6.8	1	2	8.5	3.9	6.8
	平均粒径(μm)	5.05	5.05	5.05	5.05	5.05	3.00	3.00	10.22	10.22	5.05	5.05	5.05	11.84	11.84
	比表面積(m^2/cm^3)	1.70	1.70	1.70	1.70	1.70	2.45	2.45	0.72	0.72	1.70	1.70	1.70	0.68	0.68
	90%粒径/10%粒径	5.47	5.47	5.47	5.47	5.47	3.42	3.42	4.06	4.06	5.47	5.47	5.47	6.96	6.96
臭素含有量(%)		1.35	1.35	1.35	1.35	1.35	1.35	1.35	1.35	1.35	1.35	1.35	1.35	1.35	1.35
燃焼性	自己消火性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	LOI	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28
熱伝導率A (W/mK)	発泡倍率 40 倍	0.0275	0.0269	0.0267	0.0268	0.0271	0.0274	0.0266	0.0282	0.0281	0.0327	0.0298	0.0311	0.0287	0.0286
	発泡倍率 50 倍	0.0283	0.0277	0.0275	0.0276	0.0279	0.0282	0.0274	0.0290	0.0289	0.0335	0.0306	0.0319	0.0295	0.0294
	発泡倍率 60 倍	0.0290	0.0285	0.0282	0.0284	0.0287	0.0290	0.0282	0.0298	0.0297	0.0343	0.0314	0.0327	0.0303	0.0302
	発泡倍率 70 倍	0.0298	0.0293	0.0290	0.0291	0.0294	0.0297	0.0289	0.0305	0.0304	0.0351	0.0322	-	0.0310	0.0309
	発泡倍率 80 倍	0.0306	0.0301	0.0298	0.0299	0.0302	0.0305	0.0297	0.0313	0.0312	0.0358	0.0329	-	0.0318	0.0317
熱伝導率CB (50°Cで30 日間乾燥後) (W/mK)	発泡倍率 40 倍	0.0300	0.0291	0.0289	0.0290	0.0293	0.0296	0.0288	0.0307	0.0306	0.0352	0.0323	0.0333	0.0312	0.0311
	発泡倍率 50 倍	0.0308	0.0299	0.0297	0.0298	0.0301	0.0304	0.0296	0.0315	0.0314	0.0360	0.0331	0.0341	0.0320	0.0319
	発泡倍率 60 倍	0.0315	0.0307	0.0304	0.0306	0.0309	0.0312	0.0304	0.0323	0.0322	0.0368	0.0339	0.0349	0.0328	0.0327
	発泡倍率 70 倍	0.0323	0.0315	0.0312	0.0313	0.0316	0.0319	0.0311	0.0330	0.0329	0.0376	0.0347	-	0.0335	0.0334
	発泡倍率 80 倍	0.0331	0.0323	0.0320	0.0321	0.0324	0.0327	0.0319	0.0338	0.0337	0.0383	0.0354	-	0.0343	0.0342

[0217] 実施例 1～18 及び比較例 1～3 の発泡倍率 B (cm^3/g) と熱伝導率 A ($\text{W}/\text{m} \cdot \text{K}$) の関係を図 1 に示す。実施例 1～18 及び比較例 1～3 の発泡倍率 D (cm^3/g) と熱伝導率 C ($\text{W}/\text{m} \cdot \text{K}$) の関係を図 2 に示す。図 1 において、 $\times$: 実施例 1～18 の発泡倍率 B と熱伝導率 A とのプロット、 $\blacktriangle$: 比較例 1～3 の発泡倍率 B と熱伝導率 A のプロットである。また、直線は式 1、点線は式 3、一点鎖線は式 4 をそれぞれ示す。図 2 において、 $\times$: 実施例 1～18 の発泡倍率 D と熱伝導率 C とのプロット、 $\blacktriangle$: 比較例 1～3 の発泡倍率 D と熱伝導率 C とのプロット、直線は式 2、点線は式 5、一点鎖線は式 6 をそれぞれ示す。

[0218] 図 1 に示されるように本発明のスチレン系樹脂発泡成形体は高発泡倍率かつ高断熱性を有するスチレン系樹脂発泡成形体である。図 2 に示すように本発明のスチレン系樹脂発泡成形体は高発泡倍率かつ長期にわたる高断熱性を有するスチレン系樹脂発泡成形体である。

[0219] 表 1～3、図 1、図 2 に示されるように、本発明のスチレン系樹脂発泡成形体を用いることにより、グラファイトを 3～8 重量%と高含有するにもかかわらず、高発泡倍率かつ高断熱性を有するスチレン系樹脂発泡成形体を提供できる。即ち、本発明によれば、図 1 に示すように、 $A(X \text{ 値}) \leq 0.0251 + 0.0000776 \times B$ (式 1) とすることにより、高発泡倍率かつ高断熱性のスチレン系樹脂発泡成形体を提供することができ、 $A \leq 0.0248 + 0.0000776 \times B$ (式 3) とすることによりさらに高発泡倍率かつ高断熱性のスチレン系樹脂発泡成形体を提供することができ、 $A \leq 0.0245 + 0.0000776 \times B$ (式 4) とすることにより特に高発泡倍率かつ高断熱性のスチレン系樹脂発泡成形体を提供することができる。

[0220] また、図 2 に示すように、 $C(Y \text{ 値}) \leq 0.0276 + 0.0000776 \times D$ (式 2) とすることにより、高発泡倍率かつ長期にわたる高断熱性のスチレン系樹脂発泡成形体を提供することができ、 $C \leq 0.0270 + 0.0$

$0.00776 \times D$ (式5) とすることにより、さらに高発泡倍率かつ長期にわたる高断熱性のスチレン系樹脂発泡成形体を提供することができ、 $C \leq 0.0267 + 0.0000776 \times D$ (式6) とすることにより、特に高発泡倍率かつ長期にわたる高断熱性のスチレン系樹脂発泡成形体を提供することができる。

[0221] (実施例20)

[スチレン系樹脂粒子の作製]

スチレン系樹脂(A) 85.1部に対して、臭素系難燃剤と熱安定剤との混合物のマスターバッチ(I) 5.95部、グラファイトマスターバッチ(H1) 8.75部、タルク(G) 0.2部をブレンダーに投入して、10分間ブレンドして、樹脂組成物を得た。

[0222] 得られた樹脂組成物を、口径90mm単軸押出機に供給して、押出機内で熔融混練し、押出機先端に取り付けられた直径1.4mmの小穴が140個設けられたダイスを通して、吐出量335kg/時間で押出されたストランド状の樹脂を20℃の水槽で冷却固化させた後、ストランドカッターでスチレン系樹脂粒子を得た。このとき押出機先端部での樹脂の温度が245℃、押出機内滞留時間3分であった。

[0223] [発泡性スチレン系樹脂粒子の作製]

容積6Lの攪拌装置付きオートクレーブ内に、得られたスチレン系樹脂粒子100部に対して、脱イオン水200部、リン酸三カルシウム1部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.03部、塩化ナトリウム4部を投入し、オートクレーブを密閉した。その後、1時間で105℃まで加温した後、発泡剤として混合ペンタン[ノルマルペンタン(B1) 80%とイソペンタン(B2) 20%の混合物] 8部を25分間かけてオートクレーブ内に添加した後、115℃まで10分かけて昇温し、そのまま4時間保持した。

[0224] 次いで、室温まで冷却し、オートクレーブから発泡剤が含浸された樹脂粒子を取り出し、塩酸で酸洗後、水洗し、遠心分離機で脱水後、気流乾燥機で樹脂粒子表面に付着している水分を乾燥させ、発泡性スチレン系樹脂粒子を

得た。

[0225] 得られた発泡性スチレン系樹脂粒子 100 部に対して、ステアリン酸亜鉛 0.08 部をドライブレンドした後、15℃で保管した。

[0226] [予備発泡粒子の作製]

発泡性スチレン系樹脂粒子を作製し、15℃で保管してから2週間後に発泡性スチレン系樹脂粒子を予備発泡機〔大開工業（株）製、BHP-300〕に投入し、0.08 MPaの水蒸気を予備発泡機に導入して発泡させ、嵩倍率において発泡倍率40倍の予備発泡粒子を得た。同様に嵩倍率において50倍、60倍、70倍、80倍の予備発泡粒子を得た。

[0227] [スチレン系樹脂発泡成形体の作製]

得られた嵩倍率40倍の予備発泡粒子を、発泡スチロール用成形機〔ダイセン工業（株）製、KR-57〕に取り付けた型内成形用金型（長さ450 mm×幅310 mm×厚み25 mm）内に充填して、0.06 MPaの水蒸気を導入して型内発泡させた後、金型に水を3秒間噴霧して冷却した。スチレン系樹脂発泡成形体が金型を押す圧力が0.015 MPa（ゲージ圧力）なるまでスチレン系樹脂発泡成形体を金型内に保持した後に、スチレン系樹脂発泡成形体取り出して、外観美しい直方体状のスチレン系発泡成形体を得た。発泡倍率は40倍であった。

[0228] 嵩倍率50倍、60倍、70倍、80倍の予備発泡粒子から同様にスチレン系樹脂発泡成形体を作製した。発泡倍率はそれぞれ50倍、60倍、70倍、80倍であった。得られた各発泡成形体の評価結果を、表3に示した。

[0229] （実施例21）

[スチレン系樹脂粒子の作製]において、スチレン系樹脂（A）83.85部、グラファイトマスターバッチ（H1）10部に変更した以外は実施例20と同様の操作によりスチレン系樹脂発泡成形体を得た。

[0230] （実施例22）

[スチレン系樹脂粒子の作製]において、スチレン系樹脂（A）81.35部、グラファイトマスターバッチ（H1）12.5部に変更した以外は実

施例 20 と同様の操作によりスチレン系樹脂発泡成形体を得た。

[0231] (実施例 23)

[スチレン系樹脂粒子の作製] において、スチレン系樹脂 (A) 76.3 部、グラファイトマスターバッチ (H1) 17.5 部に変更した以外は実施例 20 と同様の操作によりスチレン系樹脂発泡成形体を得た。

[0232] (実施例 24)

[スチレン系樹脂粒子の作製] において、スチレン系樹脂 (A) 89.8 部、グラファイトマスターバッチ (H1) 10 部に変更し、臭素系難燃剤と熱安定剤との混合物のマスターバッチ (I) を使用しない以外は実施例 20 と同様の操作によりスチレン系樹脂発泡成形体を得た。

[0233] (実施例 25)

[発泡性スチレン系樹脂粒子の作製] において混合ペンタンを 10 部に変更した以外は実施例 20 と同様の操作によりスチレン系樹脂発泡成形体を得た。

[0234] (実施例 26)

[発泡性スチレン系樹脂粒子の作製] において混合ペンタンを 10 部に変更した以外は実施例 21 と同様の操作によりスチレン系樹脂発泡成形体を得た。

[0235] (実施例 27)

[発泡性スチレン系樹脂粒子の作製] において混合ペンタンを 10 部に変更した以外実施例 22 と同様の操作によりスチレン系樹脂発泡成形体を得た。

[0236] (実施例 28)

[発泡性スチレン系樹脂粒子の作製] において混合ペンタンを 10 部に変更した以外は実施例 23 と同様の操作によりスチレン系樹脂発泡成形体を得た。

[0237] (実施例 29)

[発泡性スチレン系樹脂粒子の作製] において混合ペンタンを 10 部に変

更した以外は実施例 2 4 と同様の操作によりスチレン系樹脂発泡成形体を得た。

[0238] (実施例 3 0)

[スチレン系樹脂粒子の作製] において、グラファイトマスターバッチ (H 1) をグラファイトマスターバッチ (H 2) に変更した以外は実施例 2 1 と同様の操作によりスチレン系樹脂発泡成形体を得た。

[0239] (実施例 3 1)

[スチレン系樹脂粒子の作製] において、グラファイトマスターバッチ (H 1) をグラファイトマスターバッチ (H 2) に変更した以外は実施例 2 3 と同様の操作によりスチレン系樹脂発泡成形体を得た。

[0240] (実施例 3 2)

[発泡性スチレン系樹脂粒子の作製]

スチレン系樹脂 (A) 9 3. 3 部に対して、臭素系難燃剤と熱安定剤の混合物 (F) を 2. 5 部、グラファイト (C 1) 4 部、タルク (G) 0. 2 部をブレンダーに投入して、1 0 分間ブレンドして、樹脂組成物を得た。

[0241] 得られた樹脂組成物を口径 6 5 m m の単軸押出機 (第一押出機) と口径 9 0 m m の単軸押出機 (第二押出機) を直列に連結したタンデム型二段押出機へ供給し、口径 6 5 m m 押出機の設定温度 2 2 0 °C にて熔融混練した。口径 6 5 m m 押出機 (第一押出機) の途中から、上記樹脂組成物 1 0 0 部に対して、混合ペンタン [ノルマルペンタン (B 1) 8 0 % とイソペンタン (B 2) 2 0 % の混合物] 8 部の割合で圧入した。その後、2 3 0 °C に設定された継続管を通じて、口径 9 0 m m 押出機 (第二押出機) に供給した。

[0242] 口径 9 0 m m 押出機 (第二押出機) にて樹脂温度を 1 6 7 °C まで熔融樹脂を冷却した後、2 7 5 °C に設定した第 2 押出機の先端に取り付けられた直径 0. 7 m m 、ランド長 3. 0 m m の小孔を 4 0 個有するダイリップから、吐出量 5 0 k g / 時間で、温度 6 0 °C および 0. 9 M P a の加圧循環水中に押出した。押出された熔融樹脂は、ダイリップに接触する 1 0 枚の刃を有する回転カッターを用いて、2 5 0 0 r p m の条件にて切断・小粒化され、遠心

脱水機に移送されて、発泡性スチレン系樹脂粒子を得た。このとき第一押出機内滞留時間4分であった。

[0243] 得られた発泡性スチレン系樹脂粒子100部に対して、ステアリン酸亜鉛0.08部をドライブレンドした後、15℃で保管した。

[0244] [予備発泡粒子の作製]

実施例20と同様の操作で予備発泡粒子を得た。

[スチレン系樹脂発泡成形体の作製]

実施例20と同様の操作でスチレン系樹脂発泡成形体を得た。

[0245] (実施例33)

[発泡性スチレン系樹脂粒子の作製]において、スチレン系樹脂(A)90.3部、グラファイト(C1)7部に変更した以外は実施例32と同様の操作によりスチレン系樹脂発泡成形体を得た。

[0246] (実施例34)

[スチレン系樹脂粒子の作製]

スチレン系樹脂(A)86.85部に対して、臭素系難燃剤(D)4.75部、グラファイト(C1)8部、タルク(G)0.4部をブレンダーに投入して、10分間ブレンドして、樹脂組成物を得た。

[0247] 得られた樹脂組成物を、口径90mm単軸押出機に供給して、押出機内で熔融混練し、押出機先端に取り付けられた直径1.4mmの小穴が140個設けられたダイスを通して、吐出量335kg/時間で押出されたストランド状の樹脂を20℃の水槽で冷却固化させた後、ストランドカッターでスチレン系樹脂粒子を得た。このとき押出機先端部での樹脂の温度が245℃、押出機内滞留時間3分であった。

[0248] [発泡性スチレン系樹脂粒子の作製]

容積6Lの攪拌装置付きオートクレーブ内に、得られたスチレン系樹脂粒子50部に対して、脱イオン水200部、リン酸三カルシウム1部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.03部、塩化ナトリウム4部を投入し、オートクレーブを密閉した。その後、オートクレーブを90℃に昇温し、

攪拌下でベンゾイルパーオキサイド 0.125 部及び 1,1-ジ(tert-ブチルパーオキシ)シクロヘキサンを溶解させたスチレンモノマー 50 部を 2 時間かけてオートクレーブに滴下して重合をすすめた。次いでオートクレーブを 105℃に 30 分かけて昇温し、発泡剤として混合ペンタン〔ノルマルペンタン (B1) 80%とイソペンタン (B2) 20%の混合物〕8 部を 25 分間かけてオートクレーブ内に添加した後、115℃まで 10 分かけて昇温し、そのまま 4 時間保持した。

[0249] 次いで、室温まで冷却し、オートクレーブから発泡剤が含浸された樹脂粒子を取り出し、塩酸で酸洗後、水洗し、遠心分離機で脱水後、気流乾燥機で樹脂粒子表面に付着している水分を乾燥させ、発泡性スチレン系樹脂粒子を得た。

[0250] 得られた発泡性スチレン系樹脂粒子 100 部に対して、ステアリン酸亜鉛 0.08 部をドライブレンドした後、15℃で保管した。

[予備発泡粒子の作製]

実施例 20 と同様の操作で予備発泡粒子を得た。

[スチレン系樹脂発泡成形体の作製]

実施例 20 と同様の操作でスチレン系樹脂発泡成形体を得た。

[0251] (実施例 35)

[スチレン系樹脂粒子の作製]において、スチレン系樹脂 (A) 80.8 部、グラファイト (C1) 14 部に変更した以外は実施例 34 と同様の操作によりスチレン系樹脂発泡成形体を得た。

実施例 20～35 で得られたスチレン系樹脂発泡成形体の評価結果を表 4 に示す。

[0252]

[表4]

		実施例															
		20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35
		含有量(%)	3.3	3.8	4.7	6.6	3.3	3.7	4.7	6.5	3.7	3.8	6.6	3.8	6.6	3.8	6.6
グラファイト	平均粒径(μm)	5.05	5.05	5.05	5.05	5.05	5.05	5.05	5.05	5.05	5.05	4.10	4.10	5.05	5.05	5.05	5.05
	比表面積(m^2/cm^3)	1.70	1.70	1.70	1.70	1.70	1.70	1.70	1.70	1.70	1.70	1.57	1.57	1.70	1.70	1.70	1.70
	90%粒径/10%粒径	5.47	5.47	5.47	5.47	5.47	5.47	5.47	5.47	5.47	5.47	2.68	2.68	5.47	5.47	5.47	5.47
燃焼性	臭素含有量(%)	1.35	1.35	1.35	1.35	無	1.35	1.35	1.35	1.35	無	1.35	1.35	1.40	1.40	1.33	1.33
	自己消火性	○	○	○	○	×	○	○	○	○	×	○	○	○	○	○	○
	LOI	28	28	28	28	18	28	28	28	28	18	28	28	28	28	28	28
熱伝導率A (W/mK)	発泡倍率B	X値															
	40倍	0.0275	0.0274	0.0271	0.0266	0.0273	0.0265	0.0264	0.0261	0.0256	0.0263	0.0278	0.0277	0.0273	0.0272	0.0273	0.0272
	50倍	0.0283	0.0282	0.0279	0.0274	0.0281	0.0273	0.0272	0.0269	0.0264	0.0271	0.0286	0.0285	0.0281	0.0280	0.0281	0.0280
	60倍	0.0291	0.0290	0.0287	0.0282	0.0289	0.0281	0.0280	0.0277	0.0272	0.0279	0.0294	0.0293	0.0289	0.0288	0.0289	0.0288
	70倍	0.0298	0.0297	0.0294	0.0289	0.0296	0.0288	0.0287	0.0284	0.0279	0.0286	0.0301	0.0300	0.0296	0.0295	0.0296	0.0295
	80倍	0.0306	0.0305	0.0302	0.0297	0.0304	0.0296	0.0295	0.0292	0.0287	0.0294	0.0309	0.0308	0.0304	0.0303	0.0304	0.0303
熱伝導率C (50°Cで30 日間乾燥 後、W/mK)	発泡倍率D	Y値															
	40倍	0.0297	0.0296	0.0293	0.0288	0.0295	0.0296	0.0295	0.0292	0.0287	0.0294	0.0300	0.0299	0.0295	0.0294	0.0295	0.0294
	50倍	0.0305	0.0304	0.0301	0.0296	0.0303	0.0304	0.0303	0.0300	0.0295	0.0302	0.0308	0.0307	0.0303	0.0302	0.0303	0.0302
	60倍	0.0313	0.0312	0.0309	0.0304	0.0311	0.0312	0.0311	0.0308	0.0303	0.0310	0.0316	0.0315	0.0311	0.0310	0.0311	0.0310
	70倍	0.0320	0.0319	0.0316	0.0311	0.0318	0.0319	0.0318	0.0315	0.0310	0.0317	0.0323	0.0322	0.0318	0.0317	0.0318	0.0317
	80倍	0.0328	0.0327	0.0324	0.0319	0.0326	0.0327	0.0326	0.0323	0.0318	0.0325	0.0331	0.0330	0.0326	0.0325	0.0326	0.0325

$$X\text{値}=0.0251+0.0000776 \times B, Y\text{値}=0.0276+0.0000776 \times D$$

[0253] (比較例 6)

[スチレン系樹脂粒子の作成]において、スチレン系樹脂 (A) を 93.85 部に変更し、グラファイトマスターバッチ (H1) を使用しないこと以外は実施例 1 と同様の操作によりスチレン系樹脂発泡成形体を得た。

[0254] (比較例 7)

[スチレン系樹脂粒子の作成]において、スチレン系樹脂 (A) を 99.8 部に変更し、グラファイトマスターバッチ (H1) 及び臭素系難燃剤と熱安定剤との混合物のマスターバッチ (I) を使用しないこと以外は実施例 1 と同様の操作によりスチレン系樹脂発泡成形体を得た。

[0255] (比較例 8)

[スチレン系樹脂粒子の作製]において、スチレン系樹脂 (A) を 87.6 部、グラファイトマスターバッチ (H1) を 6.25 部に変更した以外は実施例 20 と同様の操作によりスチレン系樹脂発泡成形体を得た。

[0256] (比較例 9)

[スチレン系樹脂粒子の作製]において、スチレン系樹脂 (A) を 68.85 部、グラファイトマスターバッチ (H1) を 25 部に変更した以外は実施例 20 と同様の操作を実施したが、発泡成形体表面の発泡スチレン系樹脂粒子同士の間隙が埋まらないため表面が平滑にならず、さらに成形直後から発泡成形体が大きく収縮したため、評価を実施できるサンプルは得られなかった。

[0257] (比較例 10)

[スチレン系樹脂粒子の作製]において、グラファイトマスターバッチ (H1) をグラファイトマスターバッチ (H3) に変更した以外は実施例 21 と同様の操作によりスチレン系樹脂発泡成形体を得た。

[0258] (比較例 11)

[スチレン系樹脂粒子の作製]において、グラファイトマスターバッチ (H1) をグラファイトマスターバッチ (H3) に変更した以外は実施例 23

と同様の操作によりスチレン系樹脂発泡成形体を得た。

[0259] (比較例 1 2)

[スチレン系樹脂粒子の作製] において、グラファイトマスターバッチ (H 1) をグラファイトマスターバッチ (H 4) に変更した以外は実施例 2 1 と同様の操作によりスチレン系樹脂発泡成形体を得た。

[0260] (比較例 1 3)

[スチレン系樹脂粒子の作製] において、グラファイトマスターバッチ (H 1) をグラファイトマスターバッチ (H 4) に変更した以外は実施例 2 3 と同様の操作によりスチレン系樹脂発泡成形体を得た。

比較例 6 ~ 1 3 で得られたスチレン系樹脂発泡成形体の評価結果を表 5 に示す。

[0261] [表5]

			比較例							
			6	7	8	9	10	11	12	13
グラファイト	含有量(%)		—	—	2.3	9.4	3.8	6.6	3.8	6.6
	平均粒径(μm)		—	—	5.05	5.05	5.52	5.52	9.73	9.73
	比表面積(m^2/cm^3)		—	—	1.70	1.70	1.32	1.32	0.81	0.81
	90%粒径/10%粒径		—	—	5.47	5.47	4.21	4.21	5.83	5.83
臭素含有量(%)			1.35	—	1.35	1.35	1.35	1.35	1.35	1.35
燃焼性	自己消火性		○	×	○	—	○	○	○	○
	LOI		28	18	28	—	28	28	28	28
熱伝導率A (W/mK)	発泡倍率B	X値				—				
	40倍	0.0282	0.0356	0.0351	0.0284	—	0.0281	0.0280	0.0282	0.0281
	50倍	0.0290	0.0364	0.0359	0.0292	—	0.0289	0.0288	0.0290	0.0289
	60倍	0.0298	0.0372	0.0367	0.0300	—	0.0297	0.0296	0.0298	0.0297
	70倍	0.0305	0.0379	0.0374	0.0307	—	0.0304	0.0303	0.0305	0.0304
	80倍	0.0313	0.0387	0.0382	0.0315	—	0.0312	0.0311	0.0313	0.0312
熱伝導率C (50°Cで30 日間乾燥後 、W/mK)	発泡倍率D	Y値				—				
	40倍	0.0307	0.0381	0.0376	0.0309	—	0.0306	0.0302	0.0307	0.0306
	50倍	0.0315	0.0389	0.0384	0.0317	—	0.0314	0.0310	0.0315	0.0314
	60倍	0.0323	0.0397	0.0392	0.0325	—	0.0322	0.0318	0.0323	0.0322
	70倍	0.0330	0.0404	0.0399	0.0332	—	0.0329	0.0325	0.0330	0.0329
	80倍	0.0338	0.0412	0.0407	0.0340	—	0.0337	0.0333	0.0338	0.0337

$$X\text{値} = 0.0251 + 0.0000776 \times B, Y\text{値} = 0.0276 + 0.0000776 \times D$$

[0262] (実施例 3 6)

下記 No. 1 ~ 7 のスチレン系樹脂発泡成形体を製造した。

<No. 1>

[スチレン系樹脂粒子の作製] において、スチレン系樹脂 (A) 85.9 1 部、グラファイトマスターバッチ (H 1) 7.94 部に変更した以外は実

施例 1 と同様の操作により、グラファイト含有量 3.0 % の発泡性樹脂粒子を得、さらにスチレン系樹脂発泡成形体を得た。

[0263] <No. 2>

[スチレン系樹脂粒子の作製] において、スチレン系樹脂 (A) 79.76 部、グラファイトマスターバッチ (H1) 14.09 部に変更した以外は実施例 1 と同様の操作により、グラファイト含有量 5.3 % の発泡性樹脂粒子を得、さらにスチレン系樹脂発泡成形体を得た。

[0264] <No. 3>

[スチレン系樹脂粒子の作製] において、スチレン系樹脂 (A) 77.19 部、グラファイトマスターバッチ (H1) 16.66 部に変更した以外は実施例 1 と同様の操作により、グラファイト含有量 6.3 % の発泡性樹脂粒子を得、さらにスチレン系樹脂発泡成形体を得た。

[0265] <No. 4>

[スチレン系樹脂粒子の作製] において、スチレン系樹脂 (A) 74.63 部、グラファイトマスターバッチ (H1) 19.22 部に変更した以外は実施例 1 と同様の操作により、グラファイト含有量 7.2 % の発泡性樹脂粒子を得、さらにスチレン系樹脂発泡成形体を得た。

[0266] <No. 5>

[スチレン系樹脂粒子の作製] において、スチレン系樹脂 (A) 73.35 部、グラファイトマスターバッチ (H1) 20.50 部に変更した以外は実施例 1 と同様の操作により、グラファイト含有量 7.7 % の発泡性樹脂粒子を得、さらにスチレン系樹脂発泡成形体を得た。

[0267] <No. 6>

[スチレン系樹脂粒子の作製] において、グラファイトマスターバッチ (H1) を、鱗片状黒鉛 BF-3 AK を用いたグラファイトマスターバッチ (H5) に変更した以外は実施例 2 と同様の操作により、発泡性樹脂粒子を得、さらにスチレン系樹脂発泡成形体を得た。

[0268] <No. 7>

〔スチレン系樹脂粒子の作製〕において、グラファイトマスターバッチ（H 1）を、鱗片状黒鉛B F－3 A Kを用いたグラファイトマスターバッチ（H 5）に変更した以外は実施例4と同様の操作により、発泡性樹脂粒子を得、さらにスチレン系樹脂発泡成形体を得た。

[0269] （比較例14）

下記N o. 8～N o. 14のスチレン系樹脂発泡成形体を製造した。

<N o. 8>

〔スチレン系樹脂粒子の作製〕において、スチレン系樹脂（A）91.29部、グラファイトマスターバッチ（H 1）2.56部に変更した以外は実施例1と同様の操作により、グラファイト含有量0.9%の発泡性樹脂粒子を得、さらにスチレン系樹脂発泡成形体を得た。

[0270] <N o. 9>

〔スチレン系樹脂粒子の作製〕において、スチレン系樹脂（A）88.73部、グラファイトマスターバッチ（H 1）5.13部に変更した以外は実施例1と同様の操作により、グラファイト含有量1.9%の発泡性樹脂粒子を得、さらにスチレン系樹脂発泡成形体を得た。

[0271] <N o. 10>

〔スチレン系樹脂粒子の作製〕において、スチレン系樹脂（A）72.07部、グラファイトマスターバッチ（H 1）21.78部に変更した以外は実施例1と同様の操作により、グラファイト含有量8.2%の発泡性樹脂粒子を得、さらにスチレン系樹脂発泡成形体を得た。

[0272] <N o. 11>

〔スチレン系樹脂粒子の作製〕において、グラファイトマスターバッチ（H 1）を、鱗片状黒鉛U C Pを用いたグラファイトマスターバッチ（H 7）に変更した以外は実施例2と同様の操作により、発泡性樹脂粒子を得、さらにスチレン系樹脂発泡成形体を得た。

[0273] <N o. 12>

〔スチレン系樹脂粒子の作製〕において、グラファイトマスターバッチ（

H 1) を、鱗片状黒鉛UCPを用いたグラファイトマスターバッチ (H 7) に変更した以外は実施例 4 と同様の操作により、発泡性樹脂粒子を得、さらにスチレン系樹脂発泡成形体を得た。

[0274] <No. 13>

[スチレン系樹脂粒子の作製] において、グラファイトマスターバッチ (H 1) を、鱗片状黒鉛BF-10AKを用いたグラファイトマスターバッチ (H 6) に変更した以外は実施例 2 と同様の操作により、発泡性樹脂粒子を得、さらにスチレン系樹脂発泡成形体を得た。

[0275] <No. 14>

[スチレン系樹脂粒子の作製] において、グラファイトマスターバッチ (H 1) を、鱗片状黒鉛BF-10AKを用いたグラファイトマスターバッチ (H 6) に変更した以外は実施例 4 と同様の操作により、発泡性樹脂粒子を得、さらにスチレン系樹脂発泡成形体を得た。

実施例 36 及び比較例 14 で得られたスチレン系樹脂発泡成形体の評価結果を表 6 に示す。

[0276]

[表6]

		実施例36										比較例14			
No.		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
グラファイト	含有量(%)	3.0	5.3	6.3	7.2	7.7	3.8	6.6	0.9	1.9	8.2	3.8	6.6	3.8	6.6
	平均粒径(μm)	5.05	5.05	5.05	5.05	5.05	3.00	3.00	5.05	5.05	5.05	11.84	11.84	10.22	10.22
	比表面積(m^2/cm^3)	1.70	1.70	1.70	1.70	1.70	2.45	2.45	1.70	1.70	1.70	0.68	0.68	0.72	0.72
臭素含有量(%)	90%粒径/10%粒径	5.47	5.47	5.47	5.47	5.47	3.42	3.42	5.47	5.47	5.47	6.96	6.96	4.06	4.06
		1.35	1.35	1.35	1.35	1.35	1.35	1.35	1.35	1.35	1.35	1.35	1.35	1.35	1.35
		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
燃焼性	自己消火性														
	LOI	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28
	発泡倍率 40 倍	0.0275	0.0269	0.0267	0.0268	0.0271	0.0274	0.0266	0.0327	0.0298	0.0311	0.0287	0.0286	0.0282	0.0281
熱伝導率A (W/mK)	発泡倍率 50 倍	0.0283	0.0277	0.0275	0.0276	0.0279	0.0282	0.0274	0.0335	0.0306	0.0319	0.0295	0.0294	0.0290	0.0289
	発泡倍率 60 倍	0.0290	0.0285	0.0282	0.0284	0.0287	0.0290	0.0282	0.0343	0.0314	0.0327	0.0303	0.0302	0.0298	0.0297
	発泡倍率 70 倍	0.0298	0.0293	0.0290	0.0291	0.0294	0.0297	0.0289	0.0351	0.0322	-	0.0310	0.0309	0.0305	0.0304
熱伝導率CB (50°Cで30 日間乾燥後)	発泡倍率 80 倍	0.0306	0.0301	0.0298	0.0299	0.0302	0.0305	0.0297	0.0358	0.0329	-	0.0318	0.0317	0.0313	0.0312
	発泡倍率 40 倍	0.0300	0.0291	0.0289	0.0290	0.0293	0.0296	0.0288	0.0352	0.0323	0.0333	0.0312	0.0311	0.0307	0.0306
	発泡倍率 50 倍	0.0308	0.0299	0.0297	0.0298	0.0301	0.0304	0.0296	0.0360	0.0331	0.0341	0.0320	0.0319	0.0315	0.0314
	発泡倍率 60 倍	0.0315	0.0307	0.0304	0.0306	0.0309	0.0312	0.0304	0.0368	0.0339	0.0349	0.0328	0.0327	0.0323	0.0322
	発泡倍率 70 倍	0.0323	0.0315	0.0312	0.0313	0.0316	0.0319	0.0311	0.0376	0.0347	-	0.0335	0.0334	0.0330	0.0329
	発泡倍率 80 倍	0.0331	0.0323	0.0320	0.0321	0.0324	0.0327	0.0319	0.0383	0.0354	-	0.0343	0.0342	0.0338	0.0337

[0277] 表4～表6に示されるように本発明によれば高発泡倍率であっても高い断熱性を達成できるスチレン系樹脂発泡成形体を提供できる。

本発明は、発泡性スチレン系樹脂粒子、その製造方法、発泡性スチレン系樹脂粒子を予備発泡した予備発泡粒子、予備発泡粒子を成形したスチレン系樹脂発泡成形体及びその製造方法に関するものである。

[0278] なお、発泡性スチレン系樹脂粒子を予備発泡して予備発泡粒子とし、さらに成形してスチレン系樹脂発泡成形体とする場合には各工程において含有される発泡剤量が減少する。従って同一の実験例であっても発泡性スチレン系樹脂粒子のグラファイト含有量とスチレン系樹脂発泡成形体のグラファイト含有量は異なる。

[0279] (実施例37)

[スチレン系樹脂粒子の作製]

スチレン系樹脂(A)83.85部に対して、臭素系難燃剤と熱安定剤との混合物のマスターバッチ(I)5.95部、グラファイトマスターバッチ(H1)10部、タルク(G)0.2部をブレンダーに投入して、10分間ブレンドして、樹脂組成物を得た。

[0280] 得られた樹脂組成物を、口径90mm単軸押出機に供給して、押出機内で熔融混練し、押出機先端に取り付けられた直径1.4mmの小穴が140個設けられたダイスを通して、吐出量335kg/時間で押出されたストランド状の樹脂を20℃の水槽で冷却固化させた後、ストランドカッターでスチレン系樹脂粒子を得た。このとき押出機先端部での樹脂の温度が245℃、押出機内滞留時間3分であった。

[0281] [発泡性スチレン系樹脂粒子の作製]

容積6Lの攪拌装置付きオートクレーブ内に、得られたスチレン系樹脂粒子100部に対して、脱イオン水200部、リン酸三カルシウム1部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.03部、塩化ナトリウム4部を投入

し、オートクレーブを密閉した。その後、1時間で105℃まで加温した後、発泡剤として混合ペンタン〔ノルマルペンタン（B1）80%とイソペンタン（B2）20%の混合物〕8部を25分間かけてオートクレーブ内に添加した後、115℃まで10分かけて昇温し、そのまま4時間保持した。

[0282] 次いで、室温まで冷却し、オートクレーブから発泡剤が含浸された樹脂粒子を取り出し、塩酸で酸洗後、水洗し、遠心分離機で脱水後、気流乾燥機で樹脂粒子表面に付着している水分を乾燥させ、発泡性スチレン系樹脂粒子を得た。得られた発泡性スチレン系樹脂粒子100部に対して、ステアリン酸亜鉛0.08部をドライブレンドした後、15℃で2週間保管した。

[0283] [予備発泡粒子の作製]

発泡性スチレン系樹脂粒子を作製し、15℃で保管してから2週間後に発泡性スチレン系樹脂粒子を予備発泡機〔大開工業株式会社製、BHP-300〕で予備発泡した。発泡性スチレン系樹脂粒子1800gを予備発泡機に投入し、水蒸気温度120℃の水蒸気を缶内に導入した。排気弁を調節して缶内圧力を0.1MPaに調整した。予備発泡粒子が所定の嵩容量に達したところで水蒸気導入を停止した。水蒸気投入時間は50秒であった。その後圧縮空気を60秒間缶内に吹き込んで予備発泡粒子を乾燥させたのち、予備発泡機から予備発泡粒子を取り出した。発泡倍率は嵩倍率で60倍であった。

投入する発泡性スチレン系樹脂粒子の重量を調整して同様の方法により、70倍、80倍の予備発泡粒子を得た。水蒸気温度及び缶内圧力は表7に記載の条件で実施した。

[0284] [スチレン系樹脂発泡成形体の作製]

得られた嵩倍率60倍の予備発泡粒子を、発泡スチロール用成形機〔ダイセン工業（株）製、KR-57〕に取り付けた型内成形用金型（長さ450mm×幅310mm×厚み25mm）内に充填して、0.06MPaの水蒸気を導入して型内発泡させた後、金型に水を3秒間噴霧して冷却した。スチレン系樹脂発泡成形体が金型を押す圧力が0.015MPa（ゲージ圧力）

なるまでスチレン系樹脂発泡成形体を金型内に保持した後に、スチレン系樹脂発泡成形体取り出して、外観美しい直方体状のスチレン系発泡成形体を得た。発泡倍率は60倍であった。

[0285] 嵩倍率70倍、80倍の予備発泡粒子から同様にスチレン系樹脂発泡成形体を作製した。発泡倍率はそれぞれ70倍、80倍であった。

得られた予備発泡粒子及び発泡成形体の評価結果を、表7に示す。

[0286] (実施例38～53及び比較例15～21)

水蒸気投入時間、缶内圧力、及び水蒸気温度を表7（実施例）及び表8に記載のように変更し、比較例17～19はグラファイトを用いない以外は、実施例37と同様にして実施した。

[0287]

[表7]

実施例	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53
発泡回数	1 段	1 段	1 段	1 段	1 段	1 段	1 段	1 段	1 段	1 段	1 段	1 段	1 段	1 段	1 段	1 段	1 段
水蒸気と空気混合	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有
グラファイト	平均粒径(μm)	5.05	5.05	5.05	5.05	5.05	5.05	5.05	5.05	5.05	5.05	5.05	5.05	5.05	5.05	5.05	5.05
	比表面積(m^2/cm^3)	1.70	1.70	1.70	1.70	1.70	1.70	1.70	1.70	1.70	1.70	1.70	1.70	1.70	1.70	1.70	1.70
水蒸気投入時間 (秒)	発泡倍率 60 倍	50	58	68	80	90	100	108	150	188	198	292	298	312	398	490	498
	発泡倍率 70 倍	52	60	70	80	90	101	110	150	190	199	290	300	310	400	490	500
	発泡倍率 80 倍	55	62	72	82	91	105	112	155	195	200	292	298	310	404	492	498
缶内圧力 (MPa)	発泡倍率 60 倍	0.1	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.03	0.03	0.03
	発泡倍率 70 倍	0.1	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.03	0.03	0.03
	発泡倍率 80 倍	0.1	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.03	0.03	0.03
水蒸気温度 ($^{\circ}\text{C}$)	発泡倍率 60 倍	120	118	116.5	116	115.5	115	114.5	114	113	111.5	111	110	109.5	109	107	105.5
	発泡倍率 70 倍	121	119	117.5	117	116.5	116	115.5	115	114	113.5	113	112	111.5	111	109	107.5
	発泡倍率 80 倍	122	121	119.5	119	118.5	118	117.5	117	116	115.5	115	114	113.5	113	111	109.5
平均セル径 (μm)	発泡倍率 60 倍	143	141	142	143	144	143	142	141	140	140	141	140	141	142	143	141
	発泡倍率 70 倍	151	150	151	148	147	150	151	150	151	150	149	154	149	150	150	149
	発泡倍率 80 倍	156	158	157	155	156	158	157	158	159	159	159	158	157	156	154	155
独立気泡率 (予備発泡粒子、%)	発泡倍率 60 倍	97	97	97	98	98	99	99	99	99	99	98	98	97	97	97	97
	発泡倍率 70 倍	97	97	97	98	98	99	99	99	99	99	98	98	97	97	97	97
	発泡倍率 80 倍	97	97	97	98	98	99	99	99	99	99	98	98	97	97	97	97
独立気泡率 (発泡成形体、%)	発泡倍率 60 倍	97	97	97	98	98	99	99	99	99	99	98	98	97	97	97	97
	発泡倍率 70 倍	97	97	97	98	98	99	99	99	99	99	98	98	97	97	97	97
	発泡倍率 80 倍	97	97	97	98	98	99	99	99	99	99	98	98	97	97	97	97
表面美麗性 (発泡成形体)	発泡倍率 60 倍	3	3	3.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4	4	3.5	3	3
	発泡倍率 70 倍	3	3	3	4	4	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4	4	3	3	3	3
	発泡倍率 80 倍	3	3	3	4	4	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4	4	3	3	3	3
ブロッキング量 (予備発泡時)	発泡倍率 60 倍	0.6	0.6	0.5	0.4	0.4	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.4	0.4	0.5
	発泡倍率 70 倍	0.6	0.6	0.6	0.4	0.4	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.4	0.4	0.5
	発泡倍率 80 倍	0.7	0.7	0.7	0.5	0.4	0.3	0.2	0.2	0.2	0.2	0.3	0.3	0.5	0.5	0.5	0.5

[0288] [表8]

比較例		15	16	17	18	19	20	21
発泡回数		1 段	1 段	1 段	1 段	1 段	1 段	1 段
水蒸気と空気混合		あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり
グラファイト	平均粒径(μm)	5.05	5.05	—	—	—	5.05	5.05
	比表面積(m^2/cm^3)	1.70	1.70	—	—	—	1.70	1.70
水蒸気投入時間 (秒)	発泡倍率 60 倍	511	610	150	30	551	24	38
	発泡倍率 70 倍	到達せず	到達せず	150	35	562	25	40
	発泡倍率 80 倍	到達せず	到達せず	160	35	562	30	43
缶内圧力 (MPa)	発泡倍率 60 倍	0.03	0.03	0.07	0.10	0.03	0.1	0.1
	発泡倍率 70 倍	0.03	0.03	0.07	0.10	0.03	0.1	0.1
	発泡倍率 80 倍	0.03	0.03	0.07	0.10	0.03	0.1	0.1
水蒸気温度 ($^{\circ}\text{C}$)	発泡倍率 60 倍	104	102	112	121	102	125	121
	発泡倍率 70 倍	106	104	113	122	104	125	122
	発泡倍率 80 倍	108	104	115	125	104	127	125
平均セル径 (μm)	発泡倍率 60 倍	141	144	57	55	55	144	142
	発泡倍率 70 倍	到達せず	到達せず	60	59	61	152	150
	発泡倍率 80 倍	到達せず	到達せず	63	62	61	157	155
独立気泡率 (予備発泡粒子、%)	発泡倍率 60 倍	95	95	99	99	98	97	97
	発泡倍率 70 倍	到達せず	到達せず	99	99	98	97	97
	発泡倍率 80 倍	到達せず	到達せず	99	99	97	97	97
独立気泡率 (発泡成形体、%)	発泡倍率 60 倍	95	95	99	99	98	97	97
	発泡倍率 70 倍	到達せず	到達せず	99	99	98	97	97
	発泡倍率 80 倍	到達せず	到達せず	99	99	97	97	97
表面美麗性 (発泡成形体)	発泡倍率 60 倍	2.5	2	5	5	4.5	3	3
	発泡倍率 70 倍	到達せず	到達せず	5	5	4.5	3	3
	発泡倍率 80 倍	到達せず	到達せず	4.5	4.5	4.0	3	3
ブロッキング量 (予備発泡時)	発泡倍率 60 倍	0.7	0.7	0.2	0.3	0.3	5.6	1.1
	発泡倍率 70 倍	到達せず	到達せず	0.2	0.5	0.4	7.0	1.4
	発泡倍率 80 倍	到達せず	到達せず	0.2	0.7	0.5	9.4	2.3

[0289] 表 7 及び表 8 に示すように本発明の製造方法であればブロッキング量が少なく、発泡倍率 $65\text{ cm}^3/\text{g}$ 以上に発泡可能で表面美麗性に優れた発泡成形体を製造することができる。

[0290] (比較例 2 2)

<二段発泡の一段目>

実施例 3 7 と同様に発泡性スチレン系樹脂粒子を作製し、 15°C で 2 週間保管した後に、該発泡性スチレン系樹脂粒子 1800 g を予備発泡機（大開工業（株）製、BHP-300）に投入し、水蒸気温度 114°C の水蒸気を

缶内に導入した。排気弁を調節して缶内圧力を0.07 MPaに調整した。水蒸気投入時間100秒で水蒸気投入を停止し、その後圧縮空気を60秒間缶内に吹き込んで予備発泡粒子を乾燥させたのち、予備発泡機から予備発泡粒子を取り出した。取り出した予備発泡粒子を20℃で保管した。

[0291] <二段発泡の二段目>

一段目の発泡から24時間後、嵩容積12Lの予備発泡粒子を予備発泡機に投入し、排気弁解放状態で水蒸気温度120℃の水蒸気を予備発泡機に導入して二段発泡を行った。二段発泡の水蒸気投入時間を調整して嵩倍率60倍の予備発泡粒子を得た。表8記載の缶内圧力、水蒸気投入温度、水蒸気投入時間で一段発泡を実施し、上記と同様に二段発泡を実施してそれぞれ70倍、80倍の予備発泡粒子を得た。

[0292] 得られた予備発泡粒子を用い、実施例37と同様にして、発泡倍率60倍、70倍、80倍のスチレン系樹脂発泡成形体を作製した。

[0293] (比較例23)

一段目の発泡の水蒸気投入時間を表9記載の条件とした以外は比較例22同様に予備発泡、成形を実施した。

比較例22、23の評価結果を表9に示す。比較のため、実施例44の評価結果を再掲載する。表9に示されるように、グラファイトを高含有する場合は、二段発泡を利用した場合には独立気泡率が低下して発泡成形体の表面美麗性が低下する。

[0294]

[表9]

		実施例 44	比較例 22	比較例 23
発泡回数		1 段	2 段	2 段
水蒸気と空気混合		有	有	有
グラファイト	平均粒径(μm)	5.05	5.05	5.05
	比表面積(m^2/cm^3)	1.70	1.70	1.70
水蒸気投入時間 (秒)	発泡倍率 60 倍	150	100	50
	発泡倍率 70 倍	150	102	55
	発泡倍率 80 倍	155	103	60
缶内圧力(MPa)	発泡倍率 60 倍	0.07	0.07	0.07
	発泡倍率 70 倍	0.07	0.07	0.07
	発泡倍率 80 倍	0.07	0.07	0.07
水蒸気温度($^{\circ}\text{C}$)	発泡倍率 60 倍	114	114	114
	発泡倍率 70 倍	115	115	115
	発泡倍率 80 倍	117	117	117
平均セル径 (μm)	発泡倍率 60 倍	141	141	141
	発泡倍率 70 倍	150	150	150
	発泡倍率 80 倍	158	158	158
独立気泡率 (予備発泡粒子、%)	発泡倍率 60 倍	99	95	94
	発泡倍率 70 倍	99	94	93
	発泡倍率 80 倍	99	92	90
独立気泡率 (発泡成形体、%)	発泡倍率 60 倍	99	95	92
	発泡倍率 70 倍	99	94	90
	発泡倍率 80 倍	99	92	85
表面美麗性 (発泡成形体)	発泡倍率 60 倍	4.5	2	2
	発泡倍率 70 倍	4.5	2	1.5
	発泡倍率 80 倍	4.5	1	1
ブロッキング量 (予備発泡時)	発泡倍率 60 倍	0.2	0.2	0.2
	発泡倍率 70 倍	0.2	0.2	0.2
	発泡倍率 80 倍	0.2	0.2	0.2

[0295] (比較例 2 4 及び 2 5)

実施例 3 7 と同様の方法で製造された 6 0 倍、7 0 倍、8 0 倍の予備発泡粒子を用い、

表 1 0 に示す水蒸気温度及び缶内圧力でスチレン系樹脂発泡成形体を製造した。表 1 0 に評価結果を示す。比較のため、実施例 4 4 の評価結果を再掲載する。なお、水蒸気の供給を続けても所定の発泡倍率に達しないものについては、平均セル径、独立気泡率、表面美麗性、及びブロッキング量を評価できなかった。

[0296]

[表10]

		実施例 44	比較例 24	比較例 25
発泡回数		1 段	1 段	1 段
水蒸気と空気との混合		有	有	有
グラファイト	平均粒径(μm)	5.05	5.05	5.05
	比表面積(m^2/cm^3)	1.70	1.70	1.70
水蒸気投入時間 (秒)	発泡倍率 60 倍	150	510	20
	発泡倍率 70 倍	150	到達せず	23
	発泡倍率 80 倍	155	到達せず	27
缶内圧力(MPa)	発泡倍率 60 倍	0.07	0	0.152
	発泡倍率 70 倍	0.07	0	0.152
	発泡倍率 80 倍	0.07	0	0.152
水蒸気温度($^{\circ}\text{C}$)	発泡倍率 60 倍	114	114	125
	発泡倍率 70 倍	115	115	125
	発泡倍率 80 倍	117	117	127
平均セル径 (μm)	発泡倍率 60 倍	141	144	143
	発泡倍率 70 倍	150	—	150
	発泡倍率 80 倍	158	—	155
独立気泡率 (予備発泡粒子、%)	発泡倍率 60 倍	99	97	97
	発泡倍率 70 倍	99	—	97
	発泡倍率 80 倍	99	—	97
独立気泡率 (発泡成形体、%)	発泡倍率 60 倍	99	97	97
	発泡倍率 70 倍	99	—	97
	発泡倍率 80 倍	99	—	97
表面美麗性 (発泡成形体)	発泡倍率 60 倍	4.5	3	3
	発泡倍率 70 倍	4.5	—	3
	発泡倍率 80 倍	4.5	—	3
ブロッキング量 (予備発泡時)	発泡倍率 60 倍	0.2	0.5	4.3
	発泡倍率 70 倍	0.2	—	5.5
	発泡倍率 80 倍	0.2	—	7.4

[0297] 表 10 に示すように缶内圧力 0.001 MPa 未満では 70 倍以上に発泡させることは難しい。また、0.15 MPa を超えるとブロッキングが大量に発生して収率が悪くなり、さらに独立気泡率が低下して発泡成形体表面美麗性が悪化する。特に、比較例 24 のように、缶内圧力を 0 MPa とした場合には、水蒸気を投入し続けても発泡倍率 70 倍及び 80 倍には到達しなかった。

請求の範囲

- [請求項1] スチレン系樹脂粒子に発泡剤を含有させた発泡性スチレン系樹脂粒子であって、前記発泡性スチレン系樹脂粒子はグラファイトを3～8重量%含有し、前記グラファイトが平均粒径3～7 μm 、かつ比表面積1.55 m^2/cm^3 以上であることを特徴とする発泡性スチレン系樹脂粒子。
- [請求項2] 前記グラファイトの、90%粒径を10%粒径で除した値が2.5以上である請求項1に記載の発泡性スチレン系樹脂粒子。
- [請求項3] 臭素系難燃剤を含有し、スチレン系樹脂発泡成形体とした場合の臭素含有量が0.8～2.5重量%である請求項1又は2に記載の発泡性スチレン系樹脂粒子。
- [請求項4] 前記発泡剤が炭素数4～5の炭化水素からなり、前記発泡剤の含有量がスチレン系樹脂100重量部に対して4～10重量部である請求項1～3のいずれか一項に記載の発泡性スチレン系樹脂粒子。
- [請求項5] 請求項1～4のいずれか一項に記載の発泡性スチレン系樹脂粒子を予備発泡させた予備発泡粒子。
- [請求項6] 請求項5に記載の予備発泡粒子を成形したスチレン系樹脂発泡成形体。
- [請求項7] 請求項1～4のいずれか一項に記載の発泡性スチレン系樹脂粒子の製造方法。
- [請求項8] 請求項7に記載の発泡性スチレン系樹脂粒子の製造方法であって、スチレン系樹脂とグラファイトを押出機で熔融混練し、コールドカット法またはホットカット法を用いてスチレン系樹脂ペレットを得た後、前記スチレン系樹脂ペレットを水中に懸濁させると共に、発泡剤を含有させることを特徴とする発泡性スチレン系樹脂粒子の製造方法。
- [請求項9] 請求項7に記載の発泡性スチレン系樹脂粒子の製造方法であって、スチレン系樹脂とグラファイトと発泡剤とを押出機で熔融混練し、

押出機先端に取り付けられた小孔を有するダイスを通じて加圧循環水で満たされたカッターチャンバー内に押出し、押出直後から回転カッターにより切断すると共に、加圧循環水により冷却固化することを特徴とする発泡性スチレン系樹脂粒子の製造方法。

[請求項10] 請求項7に記載の発泡性スチレン系樹脂粒子の製造方法であって、スチレンをグラファイト存在下に懸濁水溶液中で重合させ、重合前及び／又は重合中及び／又は重合後に、発泡剤を含浸させることを特徴とする発泡性スチレン系樹脂粒子の製造方法。

[請求項11] 発泡性スチレン系樹脂粒子を予備発泡して予備発泡粒子とし、前記予備発泡粒子を型内成形して製造されたスチレン系樹脂発泡成形体であって、

前記スチレン系樹脂発泡成形体はグラファイトを3～8重量%含有し、前記スチレン系樹脂発泡成形体を平均温度23℃、温度差20℃で測定した熱伝導率A (W/m・K)と発泡倍率B (cm³/g)の間に式1の関係を有することを特徴とするスチレン系樹脂発泡成形体。

$$\text{式1: } A \leq 0.0251 + 0.0000776 \times B$$

[請求項12] 発泡性スチレン系樹脂粒子を予備発泡して予備発泡粒子とし、前記予備発泡粒子を型内成形して製造されたスチレン系樹脂発泡成形体であって、

前記スチレン系樹脂発泡成形体はグラファイトを3～8重量%含有し、前記スチレン系樹脂発泡成形体を50℃で30日間乾燥した後に平均温度23℃、温度差20℃で測定した熱伝導率C (W/m・K)と発泡倍率D (cm³/g)の間に式2の関係を有することを特徴とするスチレン系樹脂発泡成形体。

$$\text{式2: } C \leq 0.0276 + 0.0000776 \times D$$

[請求項13] 発泡倍率が40 (cm³/g)以上である請求項11又は12に記載のスチレン系樹脂発泡成形体。

[請求項14] 前記発泡性スチレン系樹脂粒子が平均粒径 $3 \sim 7 \mu\text{m}$ のグラファイトを含有する請求項 11～13 のいずれか一項に記載のスチレン系樹脂発泡成形体。

[請求項15] 前記発泡性スチレン系樹脂粒子が比表面積 $1.55 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ 以上のグラファイトを含有する請求項 11～14 のいずれか一項に記載のスチレン系樹脂発泡成形体。

[請求項16] 前記発泡性スチレン系樹脂粒子が、90%粒径を10%粒径で除した値が2.5以上のグラファイトを含有する請求項 11～15 のいずれか一項に記載のスチレン系樹脂発泡成形体。

[請求項17] 臭素系難燃剤を含有し、臭素含有量が0.8～2.5重量%である請求項 11～16 のいずれか一項に記載のスチレン系樹脂発泡成形体。

[請求項18] 予備発泡機の缶内に入れた発泡性スチレン系樹脂粒子に水蒸気を投入して予備発泡粒子を得る予備発泡工程と、前記予備発泡粒子を型内成形する成形工程とを含む、スチレン系樹脂発泡成形体の製造方法であって、

スチレン系樹脂発泡成形体中のグラファイト含有量を3～8重量%とし、かつ、前記予備発泡工程における水蒸気投入時間を50～500秒とすることにより、平均温度 23°C 、温度差 20°C で測定した熱伝導率 $A \text{ (W/m} \cdot \text{K)}$ と発泡倍率 $B \text{ (cm}^3/\text{g)}$ の間に式1の関係を有するスチレン系樹脂発泡成形体を得ることを特徴とするスチレン系樹脂発泡成形体の製造方法。

$$\text{式1: } A \leq 0.0251 + 0.0000776 \times B$$

[請求項19] 予備発泡機の缶内に入れた発泡性スチレン系樹脂粒子に水蒸気を投入して予備発泡粒子を得る予備発泡工程と、前記予備発泡粒子を型内成形する成形工程とを含む、スチレン系樹脂発泡成形体の製造方法であって、

スチレン系樹脂発泡成形体中のグラファイト含有量を3～8重量%

とし、かつ、前記予備発泡工程における水蒸気投入時間を50～500秒とすることにより、50℃で30日間乾燥した後に平均温度23℃、温度差20℃で測定した熱伝導率 C ($W/m \cdot K$)と発泡倍率 D (cm^3/g)の間に式2の関係を有するスチレン系樹脂発泡成形体を得ることを特徴とするスチレン系樹脂発泡成形体の製造方法。

$$\text{式2: } C \leq 0.0276 + 0.0000776 \times D$$

[請求項20] 前記予備発泡工程において、前記発泡性スチレン系樹脂粒子の予備発泡を一段階で行なう請求項18又は19に記載のスチレン系樹脂発泡成形体の製造方法。

[請求項21] 前記スチレン系樹脂発泡成形体の発泡倍率を65～80 cm^3/g とする請求項18～20のいずれか一項に記載のスチレン系樹脂発泡成形体の製造方法。

[請求項22] 前記水蒸気投入時間が80～300秒である請求項18～21のいずれか一項に記載のスチレン系樹脂発泡成形体の製造方法。

[請求項23] 水蒸気投入時の前記予備発泡機の缶内圧力がゲージ圧力で0.001～0.15 MPaである請求項18～22のいずれか一項に記載のスチレン系樹脂発泡成形体の製造方法。

[請求項24] 前記水蒸気の温度が100℃を超え、130℃以下である請求項18～23のいずれか一項に記載のスチレン系樹脂発泡成形体の製造方法。

[請求項25] 前記予備発泡工程において、前記予備発泡機の缶内に入れた前記発泡性スチレン系樹脂粒子に前記水蒸気と共に空気を投入する請求項18～24のいずれか一項に記載のスチレン系樹脂発泡成形体の製造方法。

[請求項26] 前記スチレン系樹脂発泡成形体の平均セル径を70～250 μm とする請求項18～25のいずれか一項に記載のスチレン系樹脂発泡成形体の製造方法。

[請求項27] 前記スチレン系樹脂発泡成形体の独立気泡率を97～100%とす

る請求項 18～26 のいずれか一項に記載のスチレン系樹脂発泡成形体の製造方法。

[請求項28] 前記予備発泡粒子の独立気泡率を 97～100%とする請求項 18～27 のいずれか一項に記載のスチレン系樹脂発泡成形体の製造方法。

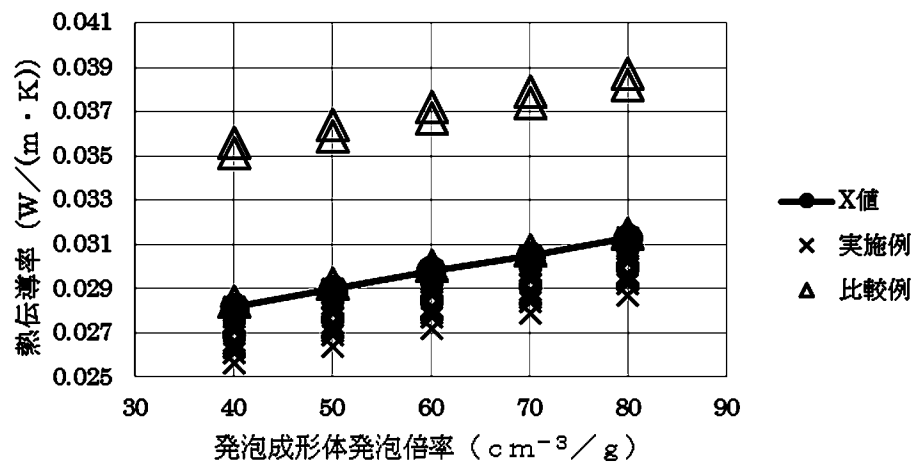
[請求項29] 前記発泡性スチレン系樹脂粒子が平均粒径 3～7 μm のグラファイトを含有する請求項 18～28 のいずれか一項に記載のスチレン系樹脂発泡成形体の製造方法。

[請求項30] 前記発泡性スチレン系樹脂粒子が比表面積 1.55 m^2/cm^3 以上のグラファイトを含有する請求項 18～29 のいずれか一項に記載のスチレン系樹脂発泡成形体の製造方法。

[請求項31] 前記発泡性スチレン系樹脂粒子が、90%粒径を 10%粒径で除した値が 2.5 以上のグラファイトを含有する請求項 18～30 のいずれか一項に記載のスチレン系樹脂発泡成形体の製造方法。

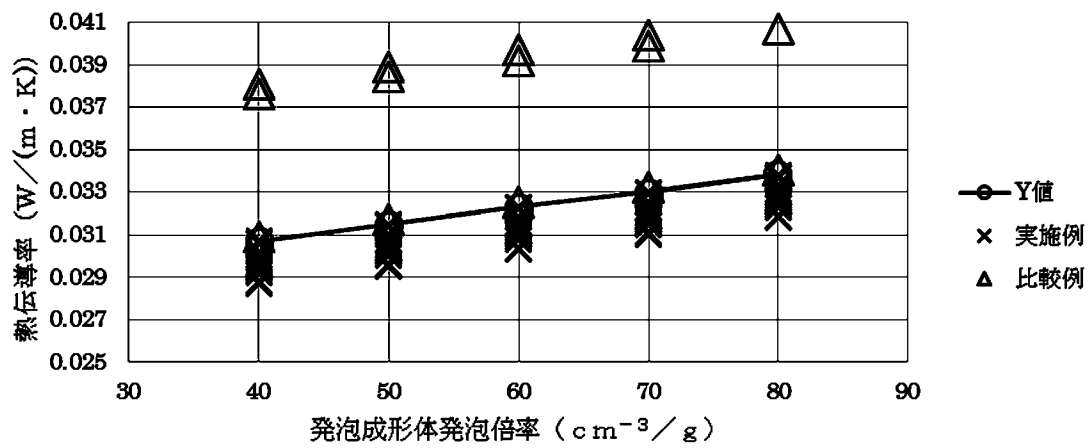
[図1]

図 1



[図2]

図 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/057066

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08J9/232(2006.01)i, C08K3/04(2006.01)i, C08K5/136(2006.01)i, C08L25/04(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08J9/00-9/42, C08K3/04, C08K5/136, C08L25/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2013-514397 A (BASF SE), 25 April 2013 (25.04.2013), paragraphs [0019], [0022], [0030], [0037], [0042], [0054], [0066], [0068]; examples 1 to 4 & US 2012/0252914 A1 & WO 2011/073141 A1 & EP 2513209 A1 & CN 102656220 A & KR 10-2012-0107114 A	1, 3-15, 17 2, 8, 10, 16, 18-31
X Y	JP 2007-514027 A (BASF AG.), 31 May 2007 (31.05.2007), paragraphs [0018], [0040] to [0043], [0072]; examples 18 to 20, 21 to 23, 24 to 27; claim 9 & US 2007/0112082 A1 & US 2010/0199479 A1 & US 2012/0064982 A1 & WO 2005/056653 A1 & EP 1694754 A1 & KR 10-2006-0120195 A & CN 1890309 A	1, 3-7, 9, 11-15, 17 2, 8, 10, 16, 18-31

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
05 June 2015 (05.06.15)

Date of mailing of the international search report
16 June 2015 (16.06.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/057066

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2005-2268 A (JSP Corp.), 06 January 2005 (06.01.2005), paragraph [0036]; example 1; table 3 (Family: none)	2, 16, 26, 31
Y	JP 2011-202108 A (Sekisui Plastics Co., Ltd.), 13 October 2011 (13.10.2011), paragraphs [0038], [0041]; example 1 (Family: none)	18-31
Y	JP 2011-68821 A (Sekisui Plastics Co., Ltd.), 07 April 2011 (07.04.2011), paragraph [0061] (Family: none)	25

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/057066

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:
See extra sheet.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/057066

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

The inventions in claims 1-31 have a matter common thereamong which is an expandable styrene-based resin containing 3-8 wt% graphite.

However, as a result of a search, it has become obvious that the expandable styrene-based resin containing 3-8 wt% graphite is not novel because the resin is disclosed in JP 2013-514397 A (BASF SE), 25 April 2013 (25.04.2013) and JP 2007-514027 A (BASF AG.), 31 May 2007 (31.05.2007).

Therefore, since the expandable styrene-based resin containing 3-8 wt% graphite does not make a contribution over the prior art, this common matter is not a special technical feature in the meaning of the second sentence of PCT Rule 13.2.

Further, since there is no other common matter which is considered to be a special technical feature within the meaning of PCT Rule 13.2, second sentence, any technical relationship within the meaning of PCT Rule 13 cannot be found among those different inventions.

Therefore, it is obvious that the inventions of claims 1-31 do not comply with the requirement of unity of invention.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08J9/232(2006.01)i, C08K3/04(2006.01)i, C08K5/136(2006.01)i, C08L25/04(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08J9/00-9/42, C08K3/04, C08K5/136, C08L25/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2013-514397 A（ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア） 2013. 04. 25,	1, 3-15, 17
Y	【0019】、【0022】、【0030】、【0037】、【0042】、 【0054】、【0066】、【0068】、実施例1-4 & US 2012/0252914 A1 & WO 2011/073141 A1 & EP 2513209 A1 & CN 102656220 A & KR 10-2012-0107114 A	2, 8, 10, 16, 18-31

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 5 . 0 6 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

1 6 . 0 6 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

佐藤 玲奈

4 F

5 8 1 4

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 3 0

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2007-514027 A (ビーエーエスエフ アクチェンゲゼルシャフト) 2007. 05. 31, 【0018】、【0040】～【0043】、【0072】、実施例18 ～20、実施例21～23、実施例24～27、【請求項9】	1, 3-7, 9, 11-15, 17
Y	& US 2007/0112082 A1 & US 2010/0199479 A1 & US 2012/0064982 A1 & WO 2005/056653 A1 & EP 1694754 A1 & KR 10-2006-0120195 A & CN 1890309 A	2, 8, 10, 16, 18-31
Y	JP 2005-2268 A (株式会社ジェイエスピー) 2005. 01. 06, 【0036】、実施例1, 表3 (ファミリーなし)	2, 16, 26, 31
Y	JP 2011-202108 A (積水化成品工業株式会社) 2011. 10. 13, 【0038】、【0041】、実施例1 (ファミリーなし)	18-31
Y	JP 2011-68821 A (積水化成品工業株式会社) 2011. 04. 07, 【0061】 (ファミリーなし)	25

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（P C T 17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってP C T 規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

特別ページ参照。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

請求項 1－3 1 に係る発明の共通事項は、グラファイトを 3～8 重量%含有した発泡性スチレン系樹脂である。

しかしながら、調査の結果、このグラファイトを 3～8 重量%含有した発泡性スチレン系樹脂は、文献 JP 2013-514397 A (ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロッパ) 2013.04.25、文献 JP 2007-514027 A (ビーエーエスエフ アクチェンゲゼルシャフト) 2007.05.31 に開示されているから、新規でないことが明らかとなった。

結果として、グラファイトを 3～8 重量%含有した発泡性スチレン系樹脂は先行技術の域を出ないから、PCT 規則 1 3. 2 の第 2 文の意味において、この共通事項は特別な技術的特徴ではない。

また、PCT 規則 1 3. 2 の第 2 文の意味において、特別な技術的特徴と考えられる他の共通の事項は存在しないので、それらの相違する発明の間に PCT 規則 1 3 の意味における技術的な関連を見出だすことはできない。

よって、請求項 1－3 1 に係る発明は発明の単一性の要件を満たしていないことが明らかである。