

(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
2014年8月21日(21.08.2014)



(10) 国際公開番号

WO 2014/125933 A1

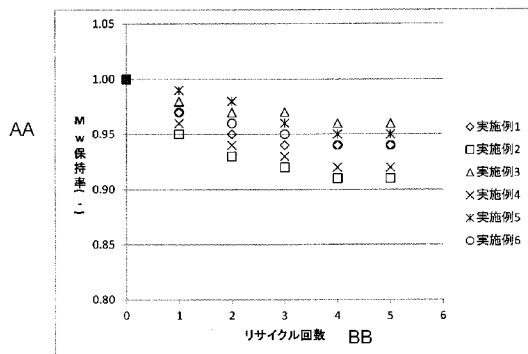
- (51) 国際特許分類:
C08J 9/04 (2006.01) C08K 5/5333 (2006.01)
B29C 47/00 (2006.01) C08L 25/08 (2006.01)
C08K 3/00 (2006.01) C08L 63/00 (2006.01)
C08K 5/103 (2006.01) B29K 25/00 (2006.01)
C08K 5/105 (2006.01) B29K 105/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/052135
- (22) 国際出願日: 2014年1月30日(30.01.2014)
- (25) 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 2013-026197 2013年2月14日(14.02.2013) 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: 沓水 竜太(KUTSUMIZU Ryuta); 〒5660072 大阪府摂津市鳥飼西5-1-1 株式会社カネカ内 Osaka (JP). 清水 浩司(SHIMIZU Koji); 〒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, LT, 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.
- (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, 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).

[続葉有]

(54) Title: STYRENE-TYPE RESIN EXTRUDED FOAM AND METHOD FOR RECYCLING SAME

(54) 発明の名称: スチレン系樹脂押出発泡体及びそのリサイクル方法

[図1]



AA Mw retention ratio
◇ Example 1
□ Example 2
△ Example 3
× Example 4
× Example 5
○ Example 6
BB Number of recycling procedures

(57) Abstract: A method for recycling a styrene-type resin extruded foam, which comprises carrying out extrusion foaming using a styrene-type resin and a foaming agent to produce the styrene-type resin extruded foam, wherein the styrene-type resin contains 1 to 75 wt% of a recycled styrene-type resin that is produced by the thermal shrinkage and/or thermal melting of a styrene-type resin foam to reduce the volume of the foam. The styrene-type resin extruded foam contains an aliphatic bromine-containing polymer as a flame retardant agent, and also contains, as stabilizers, (a) an epoxy compound, (b) a partial ester of a polyhydric alcohol, (c) a phenol-type stabilizer and (d) a phosphite-type stabilizer in amounts of 4 to 20 parts by weight, 0 to 20 parts by weight, 4 to 20 parts by weight and 0 to 0.9 part by weight, respectively, relative to 100 parts by weight of the flame retardant agent.

(57) 要約: スチレン系樹脂発泡体を加熱収縮および/または熱溶解により減容化したリサイクルスチレン系樹脂を1~75重量%の含有するスチレン系樹脂および発泡剤を用いて押出発泡してスチレン系樹脂押出発泡体を得るスチレン系樹脂押出発泡体のリサイクル方法であり、難燃剤として、脂肪族臭素含有ポリマーを含有し、更に、難燃剤100重量部に対して、安定剤として、(a) エポキシ化合物を4~20重量部、(b) 多価アルコール部分エステルを0~20重量部、(c) フェノール系安定剤を4~20重量部、および(d) ホスファイト系安定剤を0~0.9重量部を含有する。

WO 2014/125933 A1



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： スチレン系樹脂押出発泡体及びそのリサイクル方法 技術分野

[0001] 本発明は、熱安定性及び難燃性を兼ね備えたスチレン系樹脂押出発泡体、およびそのリサイクル方法に関する。

背景技術

[0002] スチレン系樹脂を押出機等にて加熱熔融し、次いで発泡剤を添加し、冷却させ、これを低圧域に押し出すことにより、スチレン系樹脂発泡体を連続的に製造する方法は、既に知られている。

[0003] スチレン系樹脂押出発泡体には、J I S A 9 5 1 1 記載の押出スチレンフォーム保温板の燃焼性規格を満たすために、難燃剤が添加される。

[0004] スチレン系樹脂押出発泡体に適した難燃剤の主な必要特性としては、一般的なスチレン系樹脂の押出加工条件である230℃程度の温度では分解しないことである。押出加工条件下で難燃剤が分解すると、樹脂の劣化が引き起こされるため、得られる発泡体に対して、成形性の悪化、発泡体気泡径が制御し難い、等の悪影響を及ぼすからである。

[0005] スチレン系樹脂押出発泡体に適した難燃剤のもう一つの必要特性としては、スチレン系樹脂の分解前に、効率良く分解することである。ポリスチレンは300℃付近から分解することが知られている。そのため、300℃付近よりも低い温度において難燃剤が効率よく分解しないと、J I S A 9 5 1 1 記載の燃焼性規格を満たさない恐れがあるからである。また、必要な難燃性能を得るために、結果として難燃剤の添加部数を多くしなければならず、製品コストアップや、得られる発泡体の成形性悪化等の悪影響を及ぼす傾向にあるからである。

[0006] 以上のような背景から、スチレン系樹脂押出発泡体の難燃剤としては、ヘキサブロモシクロドデカン（以下、「HBCD」と略する。）が広く用いられてきた。HBCDは、押出加工条件下では比較的安定であり、且つポリス

チレンの分解時には効率良く分解することが知られており、少ない添加部数で高度な難燃性能を発現することができる。

[0007] しかし、HBCDは難分解性で生態に対して高蓄積性の化合物である懸念があることから、環境衛生上好ましいものではなく、HBCD使用量の削減、およびHBCDに代わる難燃剤の開発が望まれている。

[0008] そこで、HBCD以外の臭素系難燃剤を用いたスチレン系樹脂押出発泡体の検討がなされている。

[0009] 例えば、HBCDに代わる難燃剤として、従来の低分子型の難燃剤に取って代わり、特許文献1に記載されるような、ポリマー型の難燃剤の開発がなされている。

[0010] その中で、臭素化スチレンーブタジエンブロックコポリマーがHBCDと同等レベルの難燃性能を有するものとして注目されている。但し、臭素化スチレンーブタジエンブロックコポリマーは、熱安定性に問題があり、特許文献2では、アルキルホスファイトとエポキシ化合物を安定剤として使用することにより、臭素化ポリマー難燃剤の熱安定性が改善される技術が開示されている。確かに、上記安定剤を使用することにより、臭素化ポリマー難燃剤の熱安定性が改善されるが、一方で難燃剤の難燃性能は、熱安定性と相反することが知られており、特許文献2には、各安定剤を使用した際の難燃性能については、一切触れられていない。

[0011] また、スチレン系樹脂押出発泡体を製造する場合においては、一般的に押し出された発泡体を、所定の寸法にするために、切削機を用いてカットするが、その際に発泡体のスクラップが発生する。このスクラップを、加熱収縮させ、もしくは押出機で再度溶融・ペレット化することで減容化し、再び原料として、リサイクルすることが同業者間では一般的である。特許文献2において、リサイクル時の難燃剤の分解及び樹脂のゲル化防止策について、アルキルホスファイト・エポキシ化合物が有効であると開示されているが、前述の如く安定剤を添加することは難燃剤の難燃性能を低下させる傾向にあり、結果として、所望の難燃性能を得るためには難燃剤の添加部数を増加しな

ければならず、コスト面での課題が残る。

[0012] また、特許文献3には、無機化合物および臭素系有機化合物を含有し、且つ特定量のポリグリセリン脂肪酸エステルを含有することを特徴とするスチレン系樹脂押出発泡体の製造方法により、特に無機化合物を多量に添加したスチレン系樹脂発泡体において、高い断熱性と燃焼性を有し、外観が優れたスチレン系樹脂発泡体を得られることが開示されている。しかし、繰り返しリサイクルして同様の断熱性と燃焼性を有する発泡体を得ることについての開示はない。

[0013] このように、スチレン系樹脂押出発泡体の熱安定性能、難燃性能、断熱性能をバランスよく発現させ、しかも繰り返しリサイクル可能な技術は、未だ完成されていなかった。

先行技術文献

特許文献

[0014] 特許文献1：国際公開第2007/058736号

特許文献2：国際公開第2010/080285号

特許文献3：特開2008-163185号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0015] 本発明は、難燃性スチレン系樹脂押出発泡体が有する前記課題を解決するためになされたものであって、熱安定性能、難燃性能、断熱性能、更にはリサイクル性に優れるスチレン系樹脂押出発泡体および、そのリサイクル方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0016] 本発明者らは、前記課題の解決のために鋭意研究した結果、スチレン系樹脂および発泡剤を、押出機内にて溶融混練して低圧域下に押出発泡してなるスチレン系樹脂発泡体に、難燃剤として脂肪族臭素含有ポリマーを含有し、更に、（a）エポキシ化合物、（b）多価アルコール部分エステル、（c）

フェノール系安定剤および（d）ホスファイト系安定剤を、安定剤として、それぞれ所定量含有せしめることによって、上記難燃剤および安定剤が含有されたスチレン系樹脂押出発泡体を加熱収縮および／または熱溶融により減容化してリサイクルした場合においても、成形性が良好であり、JIS A 9511の燃焼試験法に合格する、および／または、酸素指数が26%以上の難燃性能を示し、断熱性能などの発泡体としての諸特性を満たし得ることを見出し、本発明に至った。

[0017] すなわち、本発明は、

[1] スチレン系樹脂および発泡剤を用いて押出発泡して得られるスチレン系樹脂押出発泡体であって、

前記スチレン系樹脂の1～75重量%が、スチレン系樹脂発泡体を加熱収縮および／または熱溶融により減容化したリサイクルスチレン系樹脂（以下、リサイクルスチレン系樹脂2という。）であり、

難燃剤として、脂肪族臭素含有ポリマーを含有し、

更に、難燃剤100重量部に対して、安定剤として、

（a）エポキシ化合物を4～20重量部、

（b）多価アルコール部分エステルを0～20重量部、

（c）フェノール系安定剤を4～20重量部、および

（d）ホスファイト系安定剤を0～0.9重量部

を含有し、

かつ、難燃剤100重量部に対する前記（b）多価アルコール部分エステルの含有量X（重量部）が、リサイクルスチレン系樹脂2の減容化時の加工温度をT（℃）とした場合、下記式（1）及び（2）を満足し、

JIS A 9511の燃焼試験法に合格する、及び／又は、酸素指数が26%以上であることを特徴とする、スチレン系樹脂押出発泡体。

$T \leq 180$ の場合、 $0 \leq X \leq 20$ ・・・（式1）

$180 < T \leq 240$ の場合、 $4 \leq X \leq 20$ ・・・（式2）

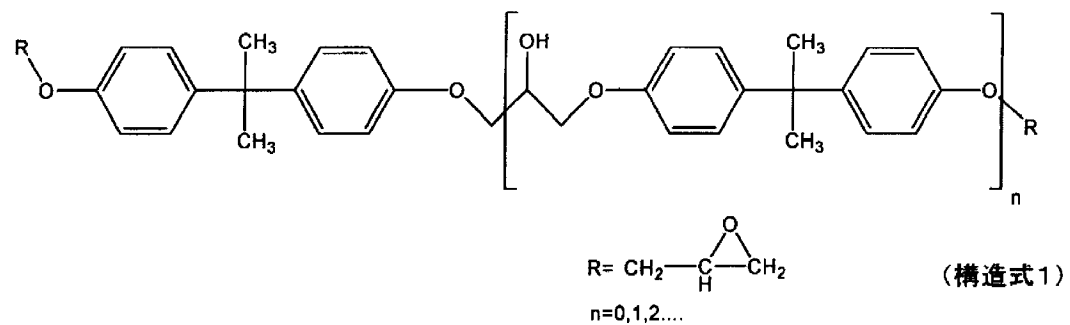
[2] 脂肪族臭素含有ポリマーが、臭素化スチレンーブタジエンブロック

コポリマーであることを特徴とする、[1]に記載のスチレン系樹脂押出発泡体、

[3] スチレン系樹脂 100 重量部に対して、脂肪族臭素含有ポリマーを 0.5～5 重量部含むことを特徴とする、[1] または [2] に記載のスチレン系樹脂押出発泡体、

[4] エポキシ化合物が、下記構造式(1)で示されるビスフェノール A ジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂

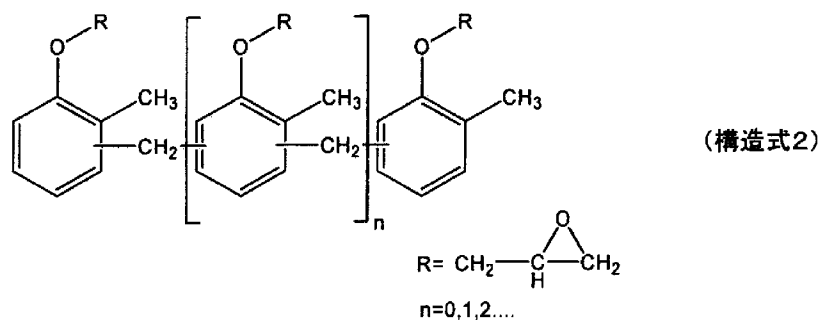
[化1]



、

下記構造式(2)で示されるクレゾールノボラック型エポキシ樹脂

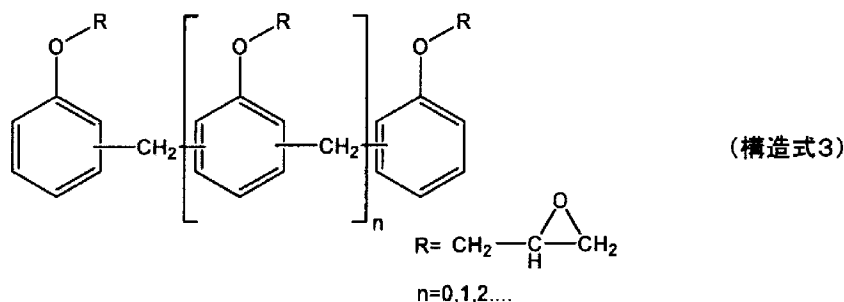
[化2]



、

及び下記構造式(3)で示されるフェノールノボラック型エポキシ樹脂

[化3]



よりなる群から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする[1]～[3]のいずれかに記載のスチレン系樹脂押出発泡体、

[5] 多価アルコール部分エステルが、ジペンタエリスリトールとアジピン酸との反応物であることを特徴とする、[1]～[4]のいずれかに記載のスチレン系樹脂押出発泡体、

[6] ホスファイト系安定剤が、3, 9-ビス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェノキシ)-2, 4, 8, 10-テトラオキサ-3, 9-ジホスファスピロ[5. 5]ウンデカン、3, 9-ビス(2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノキシ)-2, 4, 8, 10-テトラオキサ-3, 9-ジホスファスピロ[5. 5]ウンデカン及びテトラキス(2, 4-ジ-tert-ブチル-5-メチルフェニル)-4, 4'-ビフェニレンジホスホナイト)よりなる群から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする、[1]～[5]のいずれかに記載のスチレン系樹脂押出発泡体、

[7] 更に、スチレン系樹脂100重量部に対して、ラジカル発生剤を0.05～0.5重量部含有することを特徴とする、[1]～[6]のいずれかに記載のスチレン系樹脂押出発泡体、

[8] ラジカル発生剤が、2, 3-ジメチル-2, 3-ジフェニルブタン、ポリ-1, 4-ジイソプロピルベンゼンよりなる群から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする、[7]に記載のスチレン系樹脂押出発泡体、

[9] 更に、スチレン系樹脂100重量部に対して、リン酸エステル、ホスフィンオキシドよりなる群から選ばれる少なくとも1種を含有することを

特徴とする、〔１〕～〔８〕のいずれかに記載のスチレン系樹脂押出発泡体、

〔１０〕リン酸エステルが、トリフェニルホスフェート、トリス（トリブromoネオペンチル）ホスフェートよりなる群から選ばれる少なくとも１種であり、ホスフィンオキシドがトリフェニルホスフィンオキシドであることを特徴とする、〔９〕に記載のスチレン系樹脂押出発泡体、

〔１１〕前記発泡剤が、炭素数が３～５である飽和炭化水素から選ばれる少なくとも１種を含むことを特徴とする、〔１〕～〔１０〕のいずれかに記載のスチレン系樹脂押出発泡体、

〔１２〕発泡剤として、さらに、水、二酸化炭素、窒素、炭素数が２～５のアルコール類、ジメチルエーテル、塩化メチル、塩化エチルよりなる群から選ばれる少なくとも一種含むことを特徴とする、〔１１〕に記載のスチレン系樹脂押出発泡体、

〔１３〕さらに、熱線輻射抑制剤として、グラファイト、カーボンブラック、アルミニウムペースト、酸化チタン、硫酸バリウムよりなる群から選ばれる少なくとも１種を含むことを特徴とする、〔１〕～〔１２〕のいずれかに記載のスチレン系樹脂押出発泡体、

〔１４〕発泡体を形成する気泡の気泡径が、主として、気泡径０．２mm以下の気泡と気泡径０．２５～１mmの気泡より構成されることを特徴とする、〔１〕～〔１３〕のいずれかに記載のスチレン系樹脂押出発泡体、

〔１５〕発泡体を形成する気泡の内、気泡径０．２mm以下の気泡が、発泡体断面積あたり５～９５％の占有面積率を有することを特徴とする、〔１４〕に記載のスチレン系樹脂押出発泡体、

〔１６〕リサイクルスチレン系樹脂を含有するスチレン系樹脂および発泡剤を用いて押出発泡してスチレン系樹脂押出発泡体を得るスチレン系樹脂押出発泡体のリサイクル方法であって、

前記スチレン系樹脂の１～７５重量％が、スチレン系樹脂発泡体を加熱収縮および／または熱溶融により減容化したリサイクルスチレン系樹脂２であ

り、

難燃剤として、脂肪族臭素含有ポリマーを含有し、

更に、難燃剤 100 重量部に対して、安定剤として、

(a) エポキシ化合物を 4 ～ 20 重量部、

(b) 多価アルコール部分エステルを 0 ～ 20 重量部、

(c) フェノール系安定剤を 4 ～ 20 重量部、および

(d) ホスファイト系安定剤を 0 ～ 0.9 重量部

を含有し、

かつ、難燃剤 100 重量部に対する前記 (b) 多価アルコール部分エステルの含有量 X (重量部) が、リサイクルスチレン系樹脂 2 の減容化時の加工温度を T (°C) とした場合、下記式 (1) 及び (2) を満足することを特徴とするスチレン系樹脂押出発泡体のリサイクル方法、

$T \leq 180$ の場合、 $0 \leq X \leq 20$ … (式 1)

$180 < T \leq 240$ の場合、 $4 \leq X \leq 20$ … (式 2)、

に関する。

発明の効果

[0018] 本発明のスチレン系樹脂押出発泡体は、加熱収縮および／または熱熔融により減容化したリサイクルスチレン系樹脂を含有する原料を使用し、繰り返しリサイクルしても、成形性が良好であり、難燃性能、熱安定性能および断熱性能に優れたスチレン系樹脂押出発泡体を提供できる。

図面の簡単な説明

[0019] [図1]本発明の実施例 1 ～ 6 における押出発泡体のリサイクル回数による発泡体の重量平均分子量保持率の変化を示すグラフである。

[図2]本発明の実施例 7 ～ 9 における押出発泡体のリサイクル回数による発泡体の重量平均分子量保持率の変化を示すグラフである。

[図3]本発明の比較例 1 ～ 6 における押出発泡体のリサイクル回数による発泡体の重量平均分子量保持率の変化を示すグラフである。

[図4]本発明の比較例 7 ～ 9 における押出発泡体のリサイクル回数による発泡

体の重量平均分子量保持率の変化を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0020] 以下、本発明の実施形態を説明する。なお、本実施の形態は本発明の一部にすぎず、本発明の要旨を変更しない範囲で本実施形態を適宜変更できることは言うまでもない。

[0021] 本発明に係るスチレン系樹脂押出発泡体は、スチレン系樹脂及び発泡剤を用いて押出発泡して得られる。本発明で用いられる前記スチレン系樹脂は、所定の加熱処理により減容化したりサイクルスチレン系樹脂（リサイクルスチレン系樹脂2）が1～75重量%を占め、それ以外がバージンスチレン系樹脂や後述するリサイクルスチレン系樹脂1からなる通常のスチレン系樹脂である。

[0022] [スチレン系樹脂]

本発明で用いられるスチレン系樹脂としては、特に限定はなく、スチレン、メチルスチレン、エチルスチレン、イソプロピルスチレン、ジメチルスチレン、ブロモスチレン、クロロスチレン、ビニルトルエン、ビニルキシレン等のスチレン系単量体の単独重合体、または、2種以上の単量体の組み合わせからなる共重合体；前記スチレン系単量体とジビニルベンゼン、ブタジエン、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリロニトリル、無水マレイン酸、無水イタコン酸などの単量体の少なくとも1種を共重合させた共重合体などが挙げられる。

[0023] なお、スチレン系単量体と共重合させるアクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、無水マレイン酸、無水イタコン酸などの単量体は、製造されるスチレン系樹脂押出発泡体の圧縮強度等の物性を低下させない範囲内の量で用いることができる。

[0024] また、本発明で用いられるスチレン系樹脂は、前記スチレン系単量体の単独重合体または共重合体に限られず、前記スチレン系単量体の単独重合体または共重合体と、前記他の単量体の単独重合体または共重合体とのブレンド物であってもよく、ジエン系ゴム強化ポリスチレンやアクリル系ゴム強化ポ

リスチレンをブレンドすることもできる。

[0025] さらに、本発明で用いられるスチレン系樹脂は、メルトフローレート（以下、MFRという。）、成形加工時の溶融粘度、溶融張力などを調整する目的で、分岐構造を有するスチレン系樹脂であってもよい。

[0026] これらのスチレン系樹脂のうちでは、押出発泡成形性などの面から、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、（メタ）アクリル酸共重合ポリスチレン、無水マレイン酸変性ポリスチレン、耐衝撃性ポリスチレンなどが好ましい。特に好ましくは、コスト面から、スチレンホモポリマーである。

[0027] 〔リサイクルスチレン系樹脂１〕

また、本発明で用いられるスチレン系樹脂は、バージンスチレン系樹脂に限定されず、魚箱EPS、家電緩衝材、食品発泡ポリスチレントレーなどのスチレン系樹脂発泡体、または、冷蔵庫内装材としてのポリスチレントレーをリサイクルしたスチレン系樹脂も使用できる。以下、これをリサイクルスチレン系樹脂１と称する。

[0028] 本発明におけるリサイクルスチレン系樹脂１は、バージンスチレン系樹脂１００重量部に対して、１００重量部以下の比率で用いることが好ましい。リサイクルスチレン系樹脂１の比率が１００重量部を超えると、スチレン系樹脂押出発泡体の各種物性が、リサイクルスチレン系樹脂１の物性に大きく影響される恐れがある。本発明におけるバージンスチレン系樹脂およびリサイクルスチレン系樹脂１としては、MFRが１～１５ｇ／１０分のものを用いることが、押出発泡成形する際の成形加工性に優れ、成形加工時の吐出量、得られたスチレン系樹脂発泡体の厚みや幅、密度または独立気泡率を所望の値に調整しやすく、発泡性（発泡体の厚みや幅、密度、独立気泡率、表面性などを所望の状況に調整しやすいほど、発泡性が良い。）、外観などに優れたスチレン系樹脂発泡体を得られると共に、圧縮強度、曲げ強度または曲げたわみ量といった機械的強度や、靱性などの特性のバランスがとれた、スチレン系樹脂発泡体を得られる点から、好ましい。さらに、スチレン系樹脂

のMFRは、押出機内での熔融混練時に発生するせん断発熱を出来るだけ抑えるために2～12g/10分がさらに好ましい。なお、本発明におけるMFRは、JIS K7210（1999年）のA法、試験条件Hにより測定される値である。

[0029]〔リサイクルスチレン系樹脂2〕

また、前記リサイクルスチレン系樹脂1とは別に、押出発泡成形体からなる製品の仕上げカット工程等で発生したカット屑や押出運転のスタートアップ時に発生する押出発泡成形体のスクラップも、本発明の原料として使用することができる。これら押出発泡成形体のスクラップは、そのまま押出機へ投入しても良いが、かさ比重が小さすぎる為、一般的には押出機に投入しやすいように、減容化を行なうことが好ましい。本発明で用いられるリサイクルスチレン系樹脂2とは、前記減容化を行って原料として使用するものである。減容化の方法としては、減容化時の加工方法及び温度により、熱風乾燥炉等での収縮・減容化と、単軸・2軸押出機等による熔融・混練によりペレット化する減容化等に分けることができる。減容化時の加工温度は、難燃剤などへの影響も含め、樹脂の分子劣化ができる限り抑制される温度が好ましい。例えば、熱風乾燥炉での収縮・減容化の場合には、180℃以下、具体的には120～180℃の範囲が好ましく、押出機等を用いた熔融・混練によりペレット化する場合には、240℃以下、具体的には180℃を超え240℃以下が好ましい。

[0030] 本発明におけるリサイクルスチレン系樹脂2の使用量は、バージンスチレン系樹脂、リサイクルスチレン系樹脂1及びリサイクルスチレン系樹脂2の総和、即ち押出発泡成形時の原料樹脂として用いるスチレン系樹脂全量中で1～75重量%であり、1～50重量%がより好ましく、25～50重量%がさらに好ましい。リサイクルスチレン系樹脂2の含有量が多いほど、製品の仕上げカット工程で発生するカット屑等のリサイクルが進み、生産コストを低減することが可能となるが、原料樹脂中で75重量%を超えると、発泡体の成形性・セル形状肥大などによる断熱性能の悪化等を引き起こす傾向が

ある。

[0031] [難燃剤]

本発明のスチレン系樹脂押出発泡体においては、脂肪族臭素含有ポリマーを難燃剤として使用することにより、JIS A 9511に要求される難燃性能および酸素指数26%以上を満たすことができる。

[0032] 本発明で用いられる脂肪族臭素含有ポリマーとしては、例えば、臭素化スチレンーブタジエンブロックコポリマー、臭素化スチレンーブタジエンランダムコポリマー、臭素化スチレンーブタジエングラフトポリマー、臭素化ブタジエンポリマー、臭素化・エポキシ化スチレンーブタジエンブロックコポリマーなどがあげられる。これらは、単独で使用しても良いし、2種以上を併用しても良い。これらのうちでも、臭素化スチレンーブタジエンブロックコポリマーが、性能、コスト、供給安定性の面から、好ましい。

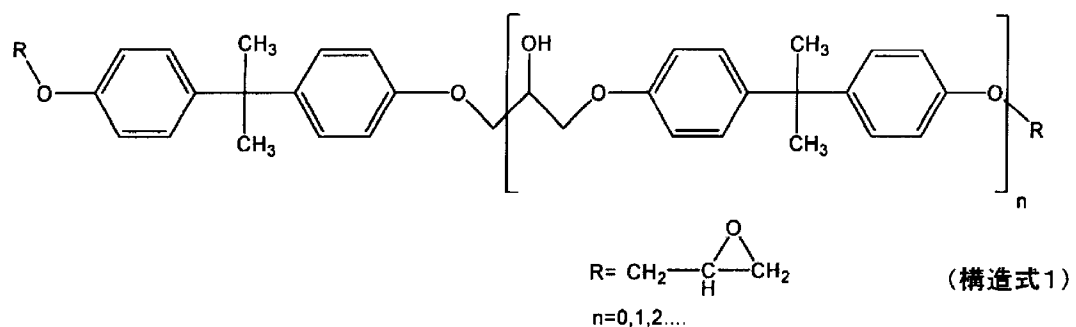
[0033] 本発明における脂肪族臭素含有ポリマーの含有量は、スチレン系樹脂100重量部に対して、0.5～10重量部が好ましく、コスト、及び他の要求諸物性への影響を鑑みると、更に好ましい範囲としては、0.5～5重量部である。

[0034] [エポキシ化合物]

本発明においては、安定剤としてエポキシ化合物を含有することにより、難燃剤の難燃性能を損なうことなく、熱安定性を向上させることができる。

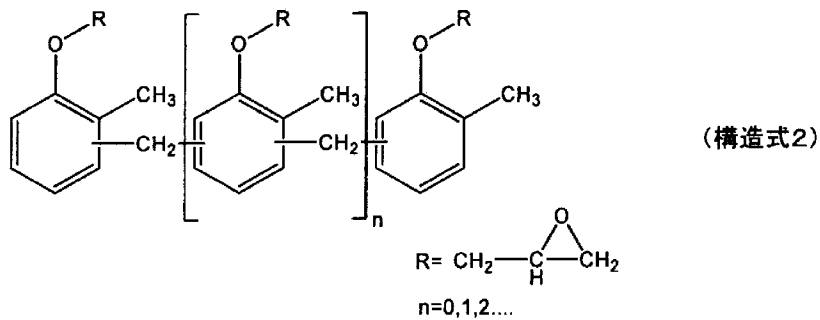
[0035] 本発明で用いられるエポキシ化合物の化学構造としては、コスト、性能、供給安定性の面から、下記構造式(1)で示されるビスフェノールAジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、

[0036] [化4]



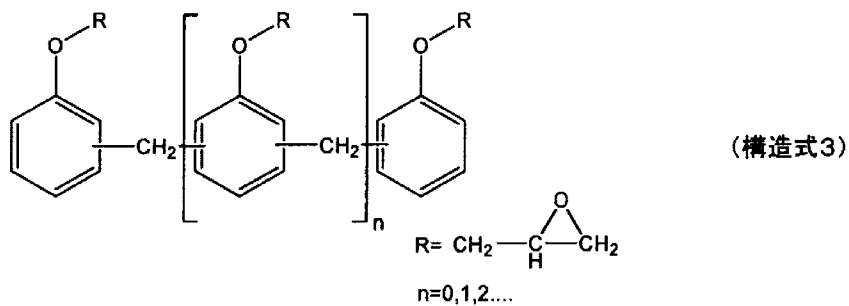
[0037] 下記構造式（２）で示されるクレゾールノボラック型エポキシ樹脂、

[0038] [化5]



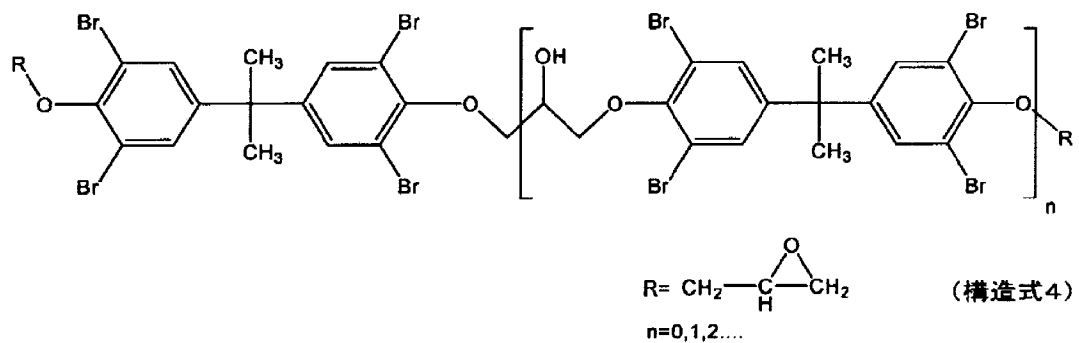
[0039] 下記構造式（３）で示されるフェノールノボラック型エポキシ樹脂が望ましい。

[0040] [化6]



[0041] また、下記構造式（４）で示される、ビスフェノールＡ骨格に臭素が付加したものを用いてもよい。

[0042] [化7]



[0043] これらのエポキシ化合物は、単独で使用しても良いし、２種類以上を混合して使用しても良い。

[0044] 本発明で用いられるエポキシ化合物としては、エポキシ当量が１０００ｇ

／e q 未満であることが好ましい。エポキシ基が臭素系難燃剤の分解を抑制し、スチレン系樹脂の熱安定性能を向上させていると考えられることから、エポキシ当量が1000g／e q以上であると、難燃剤の分解抑制効果が非常に低いため、結果的に、多量添加する必要があることから、コスト的に現実的ではない。コスト・性能のバランスを鑑みると、より好ましくは、500g／e q 未満、更に好ましくは、400g／e q 未満である。

[0045] 本発明におけるエポキシ化合物の含有量としては、臭素系難燃剤100重量部に対して、4～20重量部が好ましい。エポキシ化合物の含有量が4重量部未満であると、難燃剤の安定化効果が十分に発揮されず、難燃剤及び樹脂の分解が発生し、樹脂の分子量が低下する傾向にあり、結果として発泡体を形成する気泡の気泡径の肥大化が生じ、断熱性能が悪化する傾向にある。又、分子量分布の低下に伴い、発泡体表面の平滑性が悪化し、成形性が悪化する傾向にある。更に、難燃剤の分解によって、他の添加剤もしくは樹脂が黒変し、外観不良に繋がる。また、製品カット時等に発生するスクラップを加熱溶融・混練するリサイクル時においても、難燃剤・樹脂の分解が発生することによって、樹脂の黒色化・分子量分布低下が発生しやすくなる傾向にあり、結果としてリサイクル化が困難となり、コストアップに繋がる。一方、エポキシ化合物の含有量が20重量部を越えると、逆に安定剤の安定化効果が過剰となり、難燃剤が発泡体の燃焼時に効果的に分解できず、難燃性能が低下する傾向にある。

[0046] [多価アルコール部分エステル]

本発明においては、安定剤として多価アルコール部分エステルを併用することにより、難燃剤の熱安定性を向上させることができ、特に、繰り返しリサイクルをする場合においても樹脂や難燃剤の分解を抑制することにより、成形性、難燃性能、断熱性能に優れた発泡体を得ることができる。

[0047] 本発明で用いられる多価アルコール部分エステルとしては、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール等の多価アルコールと、酢酸、プロピオン酸等の一価のカルボン酸、または、アジピン

酸、グルタミン酸等の二価のカルボン酸との反応物である部分エステルであって、その分子中に一個以上の水酸基を持つ化合物の混合物であり、原料の多価アルコールを少量含有していても良い。

[0048] 具体的な多価アルコール部分エステルとしては、ジペンタエリスリトールとアジピン酸との部分エステルである、味の素ファインテクノ（株）製プレソライザー（登録商標）ST-210等があげられる。

[0049] 本発明における多価アルコール部分エステルの含有量 X （重量部）は、難燃剤100重量部に対して0～20重量部であることが好ましい。尚、多価アルコールエステルの含有量 X （重量部）は、減容化によりリサイクルスチレン系樹脂2を得る際の加工温度 T （℃）に応じて、下記式（1）及び式（2）により決定される。

$$T \leq 180 \text{ の場合、 } 0 \leq X \leq 20 \cdots \text{式（1）}$$

$$180 < T \leq 240 \text{ の場合、 } 4 \leq X \leq 20 \cdots \text{式（2）}$$

[0050] 熱風乾燥炉等での収縮・減容化の場合のように、スクラップの減容化に際しての加工温度条件が難燃剤である臭素含有ポリマーの分解温度よりも十分に低いリサイクル工程においては、式（1）に示すように、多価アルコール部分エステルは必ずしも必要ではない。

[0051] 一方、単軸・2軸押出機等による熔融・混練によるペレット化等のように、減容化に際しての加工温度条件が難燃剤の分解温度領域に近いリサイクル工程においては、式（2）に示すように、多価アルコール部分エステルの含有量は4～20重量部が好ましい。多価アルコール部分エステルの含有量が4重量部未満では、熱安定化効果が小さい傾向にある。

[0052] 但し、いずれの場合も、多価アルコール部分エステルの含有量が20重量部超では、安定化効果が過剰に発揮されてしまい、難燃剤自体の難燃性能を低下させる恐れがある。

[0053] 〔フェノール系安定剤〕

本発明においては、フェノール系安定剤を併用することにより、難燃剤の難燃性能を損なうことなく、熱安定性を向上させることができる。

[0054] 本発明で用いられるフェノール系安定剤としては、特に限定されるものではなく、市販の物質を用いることができる。具体例としては、トリエチレングリコールビス-3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオネート、ペンタエリトリールテトラキス[3-(3', 5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、オクタデシル3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネートがあげられ、これらは、単独で使用しても良いし、2種以上を併用しても良い。これらのなかでは、ペンタエリトリールテトラキス[3-(3', 5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]が、価格および性能面で好ましく用いられる。

[0055] 本発明におけるフェノール系安定剤の含有量は、難燃剤100重量部に対して4重量部〜20重量部であることが好ましい。フェノール系安定剤の含有量が20重量部を超えると、発泡体の気泡形成に影響を及ぼし、成形性及び断熱性の制御が困難となる傾向にある。一方、フェノール系安定剤の含有量が4重量部未満であると、難燃剤の安定化効果を十分に発揮できない恐れがある。

[0056] [ホスファイト系安定剤]

本発明においては、ホスファイト系安定剤を併用することにより、難燃剤の難燃性能を損なうことなく、熱安定性を向上させることができる。

[0057] 本発明で用いられるホスファイト系安定剤としては、例えば、3, 9-ビス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェノキシ)-2, 4, 8, 10-テトラオキサー3, 9-ジホスファスピロ[5. 5]ウンデカン、3, 9-ビス(2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノキシ)-2, 4, 8, 10-テトラオキサー3, 9-ジホスファスピロ[5. 5]ウンデカン、及びテトラキス(2, 4-ジ-tert-ブチル-5-メチルフェニル)-4, 4'-ビフェニレンジホスホナイト)が、発泡体の難燃性能を低下させることなく、かつ、発泡体の熱安定性を向上させることから、好適である。

[0058] 本発明におけるホスファイト系安定剤の含有量は、難燃剤100重量部に

対して0.9重量部以下であることが好ましい。ホスファイト系安定剤の含有量が0.9重量部を超えると、安定化効果が大きく発揮されてしまい、難燃剤自体の難燃性能を低下させる恐れがある。

[0059] [ラジカル発生剤]

本発明においては、さらに、ラジカル発生剤を併用することにより、スチレン系樹脂押出発泡体の難燃性能を向上させることができる。

[0060] 本発明で用いられるラジカル発生剤としては、例えば、2,3-ジメチル-2,3-ジフェニルブタン、ポリ-1,4-ジイソプロピルベンゼン、2,3-ジエチル-2,3-ジフェニルブタン、3,4-ジメチル-3,4-ジフェニルヘキサン、3,4-ジエチル-3,4-ジフェニルヘキサン、2,4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテン、2,4-ジフェニル-4-エチル-1-ペンテン等が挙げられ、ジクミルパーオキシドのような過酸化化物も含まれる。

[0061] これらの中でも、樹脂加工温度条件にて、安定なものが好ましく、具体的には2,3-ジメチル-2,3-ジフェニルブタン、ポリ-1,4-ジイソプロピルベンゼンが好ましい。

[0062] 本発明におけるラジカル発生剤の含有量としては、スチレン系樹脂100重量部に対して、0.05~0.5重量部が好ましい。

[0063] [リン系難燃剤]

本発明においては、更に、難燃性能を向上させる目的で、熱安定性能を損なわない範囲で、リン酸エステル、ホスフィンオキシドのようなリン系難燃剤を併用することができる。

[0064] 本発明で用いられるリン酸エステル型のリン系難燃剤としては、例えば、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシリレニルホスフェート、クレジルジフェニルフォスフェート、2-エチルヘキシルジフェニルホスフェート、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリス(2-エチルヘキシル)ホスフェート、トリス(ブトキシエチル)ホスフェート、縮合リン酸エステル、及びトリス

(トリブロモネオペンチル) ホスフェート等のハロゲン含有リン酸エステル等が挙げられ、特にトリフェニルホスフェート及びトリス(トリブロモネオペンチル) ホスフェートが好ましい。

[0065] 本発明で用いられるホスフィンオキシド型のリン系難燃剤としては、トリフェニルホスフィンオキシドが好ましい。

[0066] これらリン酸エステル及びホスフィンオキシドは単独または2種以上併用しても良い。

[0067] 本発明におけるリン系難燃剤の含有量としては、スチレン系樹脂100重量部に対して、0～2重量部が好ましい。

[0068] [発泡剤]

本発明で用いられる発泡剤としては、特に限定するものではないが、炭素数3～5の飽和炭化水素を使用することにより、得られる押出発泡体に優れた環境適合性を付与することができる。

[0069] 本発明で用いられる炭素数3～5の飽和炭化水素としては、例えば、プロパン、*n*-ブタン、*i*-ブタン、*n*-ペンタン、*i*-ペンタン、ネオペンタンなどが挙げられる。これらの炭素数3～5の飽和炭化水素のなかでは、発泡性の点から、プロパン、*n*-ブタン、*i*-ブタン、または、これらの混合物が好ましい。また、発泡体の断熱性能の点から、*n*-ブタン、*i*-ブタン、または、これらの混合物が好ましく、特に好ましくは*i*-ブタンである。

[0070] 尚、発泡体の熱伝導率向上の観点から、スチレン系樹脂100重量部に対して、*i*-ブタンは2.5～4.0重量部含有させることが好ましい。但し、*i*-ブタンは可燃性ガスであることから、多量添加によって、発泡体の難燃性能を悪化させる傾向にある。熱伝導率と難燃性能とのバランスを取るための好ましい含有量としては、スチレン系樹脂100重量部に対して、2.7～3.7重量部である。

[0071] 本発明では、さらに、他の発泡剤を用いることにより、発泡体製造時のスチレン系樹脂の可塑化効果や助発泡効果が得られ、押出圧力を低減し、安定的に発泡体の製造が可能となる。ただし、目的とする発泡倍率、難燃性等の

発泡体の諸特性いかんによっては、その使用量などが制限される場合があり、押出発泡成形性などが充分でない場合がある。

[0072] 本発明で用いられる他の発泡剤としては、例えば、

ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、メチルエチルエーテル、イソプロピルエーテル、*n*-ブチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、フラン、フルフラール、2-メチルフラン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピランなどのエーテル類；ジメチルケトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、メチル*n*-プロピルケトン、メチル-*n*-ブチルケトン、メチル-*i*-ブチルケトン、メチル-*n*-アミルケトン、メチル-*n*-ヘキシルケトン、エチル-*n*-プロピルケトン、エチル-*n*-ブチルケトンなどのケトン類；メタノール、エタノール、プロピルアルコール、*i*-プロピルアルコール、ブチルアルコール、*i*-ブチルアルコール、*t*-ブチルアルコールなどの炭素数1～4の飽和アルコール類；蟻酸メチルエステル、蟻酸エチルエステル、蟻酸プロピルエステル、蟻酸ブチルエステル、蟻酸アミルエステル、プロピオン酸メチルエステル、プロピオン酸エチルエステルなどのカルボン酸エステル類；塩化メチル、塩化エチルなどのハロゲン化アルキル、トランス-1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロパン-1-エンなどの有機発泡剤、水、二酸化炭素などの無機発泡剤、アゾ化合物、テトラゾールなどの化学発泡剤、などを用いることができる。これら他の発泡剤は、単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。

[0073] これら他の発泡剤の中では、発泡性、発泡体成形性などの点からは、炭素数1～4の飽和アルコール、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、メチルエチルエーテル、塩化メチル、塩化エチルなどが好ましく、発泡剤の燃焼性、発泡体の難燃性、あるいは、後述する断熱性等の点からは、水、二酸化炭素が好ましい。さらに、可塑化効果の点から、ジメチルエーテルが好ましく、コスト、気泡径の制御による断熱性向上効果の点からは、水が好ましい。

[0074] 本発明における発泡剤の使用量は、スチレン系樹脂100重量部に対して

、2～20重量部が好ましく、4～10重量部がより好ましい。発泡剤の使用量が2重量部未満では、発泡倍率が低く、樹脂発泡体としての軽量、断熱などの特性が発揮されにくい場合があり、20重量部超では、過剰な発泡剤量のため、発泡体中にボイドなどの不良を生じる場合がある。

[0075] 〔気泡径〕

本発明においては、前記他の発泡剤として水を用いることにより、スチレン系樹脂押出發泡体中に、気泡径が概ね0.2mm以下の比較的気泡径の小さい気泡（以下、小気泡という。）と、気泡径が概ね0.25mm～1mm程度の比較的気泡径の大きな気泡（以下、大気泡という。）が海島状に混在してなる特徴的な気泡構造を有する発泡体を得られ、得られる発泡体の断熱性能を向上させることができる。

[0076] 気泡径0.2mm以下の小気泡および気泡径0.25～1mmの大気泡が混在してなる特定の気泡構造の発泡体においては、発泡体断面積あたりに占める小気泡の面積の割合（小気泡の単位断面積あたりの占有面積率、以下、「小気泡占有面積率」という。）は、5～95%が好ましく、10～90%がより好ましく、20～80%がさらに好ましく、25～70%が特に好ましい。

[0077] 〔吸水性物質〕

本発明において、前記他の発泡剤として水を用いる場合には、安定して押出發泡成形を行うために、吸水性物質を添加することが好ましい。本発明に用いられる吸水性物質の具体例としては、ヒドロキシエチルセルロース、ポリアクリル酸塩系重合体、澱粉－アクリル酸グラフト共重合体、ポリビニルアルコール系重合体、ビニルアルコール－アクリル酸塩系共重合体、エチレン－ビニルアルコール系共重合体、アクリロニトリル－メタクリル酸メチル－ブタジエン系共重合体、ポリエチレンオキサイド系共重合体およびこれらの誘導体などの吸水性高分子の他、表面にシラノール基を有する無水シリカ（酸化ケイ素）〔例えば、日本アエロジル（株）製「AEROSIL（登録商標）」などが市販されている。〕などのように表面に水酸基を有する粒子

径1000nm以下の微粉末、スメクタイト、膨潤性フッ素雲母などの吸水性あるいは水膨潤性の層状珪酸塩並びにこれらの有機化処理品、ゼオライト、活性炭、アルミナ、シリカゲル、多孔質ガラス、活性白土、けい藻土などの多孔性物質等があげられる。

[0078] 本発明における吸水性物質の添加量は、水の添加量などによって、適宜調整されるものであるが、スチレン系樹脂100重量部に対して、0.01～5重量部が好ましく、0.1～3重量部がより好ましい。

[0079] [熱線輻射抑制剤]

本発明においては、発泡体の断熱性を向上させる目的で、熱線輻射抑制剤を添加することにより、高い断熱性を有する発泡体を得られる。ここで、熱線輻射抑制剤とは、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・吸収する特性を有する物質をいう。

[0080] 本発明における熱線輻射抑制剤としては、例えば、グラファイト、カーボンブラック、アルミニウムペースト、酸化チタン、硫酸バリウムが挙げられる。これら熱線輻射抑制剤は、単独で使用しても良く、2種類以上を併用しても良い。

[0081] これら熱線輻射抑制剤の中では、熱線輻射抑制効果の面から、グラファイト、カーボンブラック、アルミニウムペーストが好ましく、グラファイトが特に好ましい。

[0082] [添加剤]

本発明においては、必要に応じて、本発明の効果を阻害しない範囲で、脂肪酸金属塩、脂肪酸アミド、脂肪酸エステル、流動パラフィン、オレフィン系ワックスなどの加工助剤、前記以外の難燃剤、難燃助剤、酸化防止剤、帯電防止剤、顔料などの着色剤などの添加剤を含有させることができる。

[0083] [スチレン系樹脂押出発泡体の製造、スチレン系樹脂発泡体のリサイクル]

本発明のスチレン系樹脂押出発泡体の製造方法及びスチレン系樹脂発泡体のリサイクル方法としては、リサイクルスチレン系樹脂を含むスチレン系樹脂、難燃剤、他の添加剤等を押出機等の加熱溶融手段に供給し、任意の段階

で高圧条件下にて発泡剤をスチレン系樹脂に添加し、流動ゲルとなし、押出発泡に適する温度に冷却した後、ダイを通して該流動ゲルを低圧領域に押出発泡して、発泡体を形成することにより実施される。

[0084] スチレン系樹脂、臭素系難燃剤、安定剤、および他の添加剤等の加熱溶融の形態としては、スチレン系樹脂に臭素系難燃剤、及び他の添加剤を混合した後、加熱溶融する；スチレン系樹脂を加熱溶融した後に臭素系難燃剤、及び他の添加剤を添加混合する；予めスチレン系樹脂に臭素系難燃剤、安定剤、及び他の添加剤を混合した後、加熱溶融した組成物を準備し、改めて押出機に供給し加熱溶融する；などが挙げられる。

[0085] スチレン系樹脂と発泡剤などの添加剤を加熱溶融混練する際の加熱温度、溶融混練時間および溶融混練手段については、特に制限するものではない。

[0086] 加熱温度は、使用するスチレン系樹脂が溶融する温度以上であればよいが、難燃剤などの影響も含め、樹脂の分子劣化ができる限り抑制される温度、例えば160～240℃程度が好ましく、更に好ましくは225℃以下である。

[0087] 溶融混練時間は、単位時間当たりの押出量、溶融混練手段などによって異なるので一概には決定することができないが、スチレン系樹脂と発泡剤が均一に分散混合するのに要する時間が適宜選ばれる。

[0088] 溶融混練手段としては、例えばスクリー型押出機などが挙げられるが、通常の押出発泡に用いられているものであれば特に限定はない。

[0089] 発泡成形方法も、特に制限されないが、例えば、スリットダイより圧力開放して得られた発泡体を、スリットダイと密着または接して設置した成形金型および成形ロールなどを用いて、断面積の大きい板状発泡体を成形する一般的な方法を用いることができる。

[0090] 本発明のスチレン系樹脂押出発泡体の厚さは特に制限されず、用途に応じて適宜選択される。例えば、建材などの用途に使用される断熱材の場合、好ましい断熱性、曲げ強度および圧縮強度を付与せしめるためには、通常の板状物のようにある程度の厚さのあるものが好ましく、通常10～150mm

、好ましくは20～100mmである。

[0091] 本発明のスチレン系樹脂押出発泡体の密度については、軽量でかつ優れた断熱性および曲げ強度、圧縮強度を付与せしめるためには、15～50kg/m³であることが好ましく、25～40kg/m³であるのがさらに好ましい。

[0092] 本発明のスチレン系樹脂押出発泡体の用途に限定はないが、優れた熱安定性、難燃性能および断熱性能の点から、建材用途の断熱材として好適に用いられる。

実施例

[0093] 次に、本発明のスチレン系樹脂押出発泡体及びそのリサイクル方法を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明はかかる実施例のみに制限されるものではない。

[0094] 実施例および比較例において使用した原料は、次の通りである。

[0095] (A) スチレン系樹脂

・バージンスチレン系樹脂

[PSジャパン(株)製、680:MFR=7.0g/10分]

・バージンスチレン系樹脂

[PSジャパン(株)製、G9401:MFR=2.0g/10分]

・リサイクルスチレン系樹脂1

[(株)名濃製、SOP(魚箱EPSリサイクル品):MFR=8.0g/10分]

[0096] (B) 難燃剤

・臭素化スチレンーブタジエンブロックコポリマー

[ケムチュラ社(Chemtura)製、EMERALD INNOVATION 3000]

[0097] (C) エポキシ化合物

・ビスフェノールA-グリシジルエーテル型エポキシ樹脂

[(株)ADEKA製、EP-13, エポキシ当量180～200g/e]

q.]

・クレゾールノボラック型エポキシ樹脂

[ハンツマンジャパン（株）製、ECN-1280、エポキシ当量212
~233 g / eq.]

[0098] (D) 多価アルコール部分エステル

・ジペンタエリスリトールーアジピン酸反応混合物

[味の素ファインテクノ（株）製、プレナイザー（登録商標）ST-2
10]

[0099] (E) フェノール系安定剤

・ペンタエリトリールテトラキス [3- (3', 5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル) プロピオネート]

[ケムチュラ社 (Chemtura) 製 ANOX20]

[0100] (F) ホスファイト系安定剤

・3, 9-ビス (2, 4-ジ-tert-ブチルフェノキシ) -2, 4, 8,
10-テトラオキサー3, 9-ジホスファスピロ [5. 5] ウンデカン

[ケムチュラ社 (Chemtura) 製 Ultrinox (登録商標)
626]

[0101] (G) ラジカル発生剤

・ポリ-1, 4-ジイソプロピルベンゼン

[UNITED INITIATORS製、CCPIB]

[0102] (H) リン系難燃剤

・トリフェニルホスフィンオキシド [住友商事ケミカル（株）]

[0103] (I) 熱線輻射抑制剤

・グラファイト [西村黒鉛（株）製、PS-85 (1次粒径10. 5 μm、
固定炭素分85%)]

・酸化チタン [堺化学工業（株）製、R-7E]

[0104] (J) 発泡剤

・イソブタン [三井化学（株）製]

・無臭ブタン〔岩谷産業（株）製、 n -ブタン： i -ブタン＝65：35（モル）〕

・水〔水道水〕

・ジメチルエーテル〔三井化学（株）製〕

[0105] (K) その他添加剤

・タルク〔林化成（株）製、タルカンパウダーPK-Z〕

・ベントナイト〔（株）ホーゲン製、ベンゲルブライト11K〕

・シリカ〔エボニックデグサジャパン（株）製、カープレックス（登録商標）BS304F〕

[0106] 実施例および比較例にて実施した評価方法は、次の通りである。

[0107] (1) 発泡体密度

発泡体密度は、 $\text{発泡体密度 (g/cm}^3\text{)} = \text{発泡体重量 (g)} / \text{発泡体体積 (cm}^3\text{)}$ に基づいて求め、単位を (kg/m^3) に換算して示した。

[0108] (2) JIS 燃焼性

得られたサンプルを室内に保管し、製造後7日経過した発泡体について、JIS A9511に準拠して測定した。

○：3秒以内に炎が消えて、残じんがなく、燃焼限界指示線を超えて燃焼しないとの基準を満たす。

×：上記基準を満たさない。

[0109] (3) 酸素指数

発泡体の酸素指数は、JIS K 7201：1999に準拠する方法で測定した。

[0110] (4) 小気泡占有面積率

押出发泡体について、気泡形状が〔気泡径〕の欄に記載したような大小の気泡が海島状に混在してなる場合においては、気泡径0.2mm以下の気泡の発泡体断面積あたりの占有面積率を、以下のようにして求めた。ここで、気泡径0.2mm以下の気泡とは、円相当直径が0.2mm以下の気泡とする。

a) 走査型電子顕微鏡〔(株)日立製作所製、品番：S-450〕にて30倍に拡大して発泡体の縦断面を写真撮影する。

b) 撮影した写真の上にOHPシートを置き、その上に厚さ方向の径が7.5mmよりも大きい気泡（実寸法が0.2mmよりも大きい気泡に相当する）に対応する部分を黒インキで塗りつぶして写しとる（一次処理）。

c) 画像処理装置〔(株)ピアス製、品番：PIAS-11〕に一次処理画像を取り込み、濃色部分と淡色部分を、即ち黒インキで塗られた部分か否かを識別する。

d) 濃色部分のうち、直径7.5mm以下の円の面積に相当する部分、即ち、厚さ方向の径は長い、面積的には直径7.5mm以下の円の面積にしかない部分を淡色化して、濃色部分の補正を行う。

e) 画像解析計算機能中の「FRACTAREA（面積率）」を用い、画像全体に占める気泡径7.5mm以下（濃淡で分割した淡色部分）の面積率を次式により求める。

$$\text{小気泡占有面積率（\%）} = (1 - \text{濃色部分の面積} / \text{画像全体の面積}) \times 100$$

[0111] (5) 気泡径

得られたスチレン系樹脂押出发泡体の気泡径は、ASTM D 3567に準拠する方法で測定した。尚、〔気泡径〕の欄に記載したような大小の気泡が海島状に混在してなる場合、すなわち、小気泡占有面積率が5%以上の場合においては、気泡径0.25mm以上の大気泡の気泡径のみを測定した。

[0112] (6) 熱伝導率

発泡体作成後7日経過したスチレン系樹脂押出发泡体の熱伝導率を、JIS A 9511に準じて測定した。

[0113] (7) 成形性

押出发泡体を目視し、下記の評価基準によって評価した。

○：押出发泡体表面に、ボイド・シワ・突起物・異物が見られず、外観良

好な発泡体である。

×：押出発泡体表面に、ボイド・シワ・突起物・異物が顕著に存在し、外観が悪い発泡体である。

[0114] (8) 発泡体の重量平均分子量保持率（以下、「Mw保持率」と略す）

押出機内での熱履歴に伴う樹脂劣化の程度を評価する為に、各リサイクル回数で得られた発泡体の重量平均分子量Mwを、ゲル浸透クロマトグラフ法にて、以下の手順により求めた。

a) 試料濃度：2.5 mg/mL（溶媒；クロロホルム）

b) 使用機器：Waters社製 e2695

c) 使用カラム：Shodex社製 GPC-K-806M 2本直結

d) 測定条件：温度；40℃、溶媒；クロロホルム、試料注入量；50 μ L、流速；1.0 mL/min、検出方法；UV（254 nm）、標準ポリスチレン；昭和電工（株）製「Shodex STANDARD SM-105」

[0115] 得られた各リサイクル回数で得られた発泡体の重量平均分子量Mwをリサイクル0回の発泡体の重量平均分子量Mwで除した値を、各リサイクル回数での発泡体のMw保持率として、評価した。

[0116] (実施例1)

[樹脂混合物の作製]

スチレン系樹脂（680）100重量部に対して、難燃剤として臭素化SBSブロックコポリマー（EMERALD INNOVATION 3000）／3.0重量部、エポキシ化合物としてクレゾールノボラック型エポキシ樹脂（ARALDITE ECN-1280）／0.15重量部、ビスフェノールAグリシジルエーテル（EP-13）／0.15重量部、多価アルコール部分エステル（プレンライザーST210）／0.2重量部、フェノール系安定剤としてペンタエリトリールテトラキス[3-（3', 5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル）プロピオネート]（ANOX20）／0.3重量部、ホスファイト系安定剤として3,9-ビス（

2, 4-ジ-tert-ブチルフェノキシ)-2, 4, 8, 10-テトラオキサ-3, 9-ジホスファスピロ[5. 5]ウンデカン(Ultranox 626)/0. 015重量部、リン系難燃剤としてトリフェニルホスフィンオキシド/0. 5重量部、ラジカル発生剤としてポリ-1, 4-ジイソプロピルベンゼン/0. 1重量部、さらに、ステアリン酸カルシウム/0. 1重量部、タルク/0. 5重量部、ベントナイト/0. 5重量部およびシリカ/0. 2重量部からなる樹脂混合物をドライブレンドした。該ドライブレント物を[GP]と略する。

[0117] [押出発泡体の作製]

得られたGPを口径150mmの単軸押出機、口径200mmの単軸押出機、及び冷却機を直列に連結した押出機へ、約800kg/hrで供給した。第一押出機に供給した樹脂混合物を、樹脂温度225℃に加熱して溶融ないし可塑化、混練し、発泡剤(スチレン系樹脂100重量部に対して、水(水道水)0. 7重量部、イソブタン3. 5重量部およびジメチルエーテル2重量部)を第一押出機の先端付近で樹脂中に圧入した。その後、第一押出機に連結された第二押出機及び冷却機中にて、樹脂温度を120℃に冷却し、冷却機先端に設けた厚さ2mm×幅400mmの長方形断面の口金より大気中へ押出発泡させた後、口金に密着させて設置した成形金型とその下流側に設置した成形ロールにより、厚さ60mm×幅1000mmである断面形状の押出発泡体を得、カッターにて厚み50mm×幅910mm×長さ1820mmにカットした。上記発泡体をリサイクル0回目の発泡体とする。

[0118] [リサイクル樹脂の作製]

得られた発泡体を破碎機にて粉碎したもの、および、カッターにて所定の寸法にカットした際に発生したカット屑を、口径120mmの単軸押出機に供給し、樹脂温度を約230℃に加熱して溶融ないし可塑化、混練し、オープンベント条件下、発泡体に残存する発泡剤を除去した後、ダイスより吐出させ、ストランドカットにてペレット化を行った。該ペレットを[RP2-1](リサイクルスチレン系樹脂2)と称する。

[0119] [リサイクル樹脂含有押出発泡体の作製]

上記のようにして得られたRP2-1とGPを重量比で50対50の割合で、口径150mmの単軸押出機、口径200mmの単軸押出機、及び冷却機を直列に連結した押出機へ、約800kg/hで供給した以外は、上記押出発泡体の作製条件と同様の操作により、押出発泡体を得た。得られた発泡体を、リサイクル1回目の発泡体とした。以降、同様のリサイクル樹脂およびリサイクル樹脂含有押出発泡体の作製条件により、リサイクルを2～5回行った。得られた発泡体の評価結果を、表1に示す。なお、リサイクル回数での発泡体のMw保持率に関しては、表3及び図1に示した。

[0120] (実施例2～6)

表1に示すように、発泡剤の種類・使用量、難燃剤及び難燃助剤の種類・使用量、安定剤の種類・使用量、及び他の配合剤の種類・使用量を変更した以外は、実施例1と同様の操作により、発泡体を得た。

[0121] (実施例7)

スチレン系樹脂(680)100重量部に対して、難燃剤として臭素化SBSブロックコポリマー(EMERALD INNOVATION 3000)/3.0重量部、エポキシ化合物としてクレゾールノボラック型エポキシ樹脂(ARALDITE ECN-1280)/0.15重量部、ビスフェノールAグリシジルエーテル(EP-13)/0.15重量部、フェノール系安定剤としてペンタエリトリールテトラキス[3-(3', 5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート](ANOX20)/0.3重量部、ホスファイト系安定剤として3,9-ビス(2,4-ジ-tert-ブチルフェノキシ)-2,4,8,10-テトラオキサ-3,9-ジホスファスピロ[5.5]ウンデカン(Ultranox626)/0.015重量部、ラジカル発生剤としてポリ-1,4-ジイソプロピルベンゼン/0.2重量部、ステアリン酸カルシウム/0.1重量部、タルク/0.5重量部、ベントナイト/0.5重量部およびシリカ/0.2重量部からなる樹脂混合物をドライブレンドした。該ドライブレント物を[

G P] と略する。

[0122] [押出発泡体の作製]

得られたG Pを口径150mmのローター付き2軸押出機(DSM型)、口径200mmの単軸押出機、及び冷却機を直列に連結した押出機へ、約800kg/hで供給した。第一押出機に供給した樹脂混合物を、樹脂温度225℃に加熱して熔融ないし可塑化、混練し、発泡剤(スチレン系樹脂100重量部に対して、水(水道水)0.7重量部、イソブタン3.5重量部およびジメチルエーテル2重量部)を第一押出機の先端付近で樹脂中に圧入した。その後、第一押出機に連結された第二押出機及び冷却機中にて、樹脂温度を120℃に冷却し、冷却機先端に設けた厚さ2mm×幅400mmの長方形断面の口金より大気中へ押出発泡させた後、口金に密着させて設置した成形金型とその下流側に設置した成形ロールにより、厚さ60mm×幅1000mmである断面形状の押出発泡体を得、カッターにて厚み50mm×幅910mm×長さ1820mmにカットした。上記発泡体をリサイクル0回目の発泡体とする。

[0123] [リサイクル樹脂の作製]

得られた発泡体を破砕機にて粉砕したもの、および、カッターにて所定の寸法にカットした際に発生したカット屑を、炉内温度150℃の熱風乾燥炉内にて1分加熱・減容化し、発泡体に残存する発泡剤を除去した。該物質をRP2-2(リサイクルスチレン系樹脂2)と称する。

[0124] [リサイクル樹脂含有押出発泡体の作製]

上記のようにして得られたRP2-2とG Pを重量比で50対50の割合で、口径150mmのローター付き2軸押出機(DSM型)、口径200mmの単軸押出機、及び冷却機を直列に連結した押出機へ、約800kg/hで供給した以外は、上記押出発泡体の作製条件と同様の操作により、押出発泡体を得た。得られた発泡体を、リサイクル1回目の発泡体とした。以降、同様のリサイクル樹脂およびリサイクル樹脂含有押出発泡体の作製条件により、リサイクルを2～5回行った。得られた発泡体の評価結果を、表1に

示す。なお、リサイクル回数での発泡体のM_w保持率に関しては、表2及び図2に示す。

[0125] (実施例8～9)

表1に示すように、スチレン系樹脂の種類・使用量、難燃剤及び安定剤の使用量を変更した以外は、実施例7と同様の操作により、発泡体を得た。

[0126] 実施例7～9で得られた発泡体の特性を、表1に示す。なお、リサイクル回数による発泡体のM_w保持率に関しては、表2及び図2に示す。

[0127]

[表1]

表1

		実施例1										実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9
		0	1	2	3	4	5	5	5	5	5								
製造条件	リサイクル回数	回	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
	GP比率	%	100	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
	RP2-1(リサイクルスチレン系樹脂2)比率	%	0	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	-	-	-
	RP2-2(リサイクルスチレン系樹脂2)比率	%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	50	50	50
	スチレン系樹脂	重量部	100	←	←	←	←	←	←	←	←	100	100	100	100	100	100	100	0
		G940(パージスチレン系樹脂)	0	←	←	←	←	←	←	←	←	0	0	0	0	0	0	0	80
	難燃剤	重量部	0	←	←	←	←	←	←	←	←	0	0	0	0	0	0	0	20
		SOP(リサイクルスチレン系樹脂1)	3	←	←	←	←	←	←	←	←	3	3	5	1	3	3	3	4.5
	安定剤	重量部	0.15	←	←	←	←	←	←	←	←	0.15	0.2	0.15	0.1	0.15	0.15	0.15	0.15
		ECN-1280	0.15	←	←	←	←	←	←	←	←	0	0.3	0.25	0.05	0.15	0.15	0.15	0.225
		ブレンライザー-ST210	0.2	←	←	←	←	←	←	←	←	0.15	0.5	0.2	0.2	0.2	0	0.2	0
		ANOX 20	0.3	←	←	←	←	←	←	←	←	0.15	0.6	0.5	0.1	0.3	0.3	0.3	0.45
		Ultrinox 626	0.015	←	←	←	←	←	←	←	←	0	0.025	0.025	0.005	0.015	0.015	0.015	0.0225
	難燃助剤	重量部	0.5	←	←	←	←	←	←	←	←	0.5	0.5	0	0	0.5	0	0	0
		トリフェニルホスフィンオキシド	0.1	←	←	←	←	←	←	←	←	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1	0.2	0.2	0.2
	気泡調整剤	重量部	0.5	←	←	←	←	←	←	←	←	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
		シリカ	0.1	←	←	←	←	←	←	←	←	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	吸水媒体	重量部	0.5	←	←	←	←	←	←	←	←	0.5	0.5	0.5	0.1	0.3	0.5	0.5	0.5
		シリカ	0.2	←	←	←	←	←	←	←	←	0.2	0.2	0.2	0	0	0.2	0.2	0.2
	熱線照射抑制剤	重量部	0	←	←	←	←	←	←	←	←	0	0	0	0	2.5	0	0	0
		グラファイト	0	←	←	←	←	←	←	←	←	0	0	0	0	1.5	0	0	0
		酸化チタン	0	←	←	←	←	←	←	←	←	0	0	0	0	1.5	0	0	0
		イソブタン	3.5	←	←	←	←	←	←	←	←	3.5	3.5	3.5	0	3.5	3.5	3.5	3.5
		無臭ブタン	0	←	←	←	←	←	←	←	←	0	0	0	3.5	0	0	0	0
押出気泡体の物性	発泡剤	重量部	2	←	←	←	←	←	←	←	←	2	2	2	3	3	2	2	2
		ジメチルエーテル	0.7	←	←	←	←	←	←	←	←	0.7	0.7	0.7	0.6	0.3	0.7	0.7	0.7
	密度	kg/m ³	31	31	31	31	31	31	31	31	31	31	31	30	26	34	31	32	31
		燃焼性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	酸素指数	%	28	28	28	28	28	28	28	28	28	29	26	30	29	27	29	27	27
		小気泡占有面積率	40	40	35	35	35	35	35	35	35	30	40	30	<5	<5	30	35	30
	気泡径	mm	0.4	0.4	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.4	0.5	0.5	0.15	0.45	0.4	0.4
		熱伝導率	0.026	0.026	0.027	0.027	0.027	0.027	0.027	0.027	0.028	0.028	0.026	0.028	0.032	0.024	0.027	0.027	0.027
	成形性	-	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
		Mw保持率	1.00	0.97	0.95	0.94	0.94	0.94	0.94	0.94	0.91	0.96	0.92	0.92	0.95	0.94	0.96	0.97	0.95

[0128] [表2]

表2

	リサイクル回数	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9
Mw 保持率	0	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
	1	0.97	0.95	0.98	0.96	0.99	0.97	0.98	0.98	0.97
	2	0.95	0.93	0.97	0.94	0.98	0.96	0.98	0.97	0.97
	3	0.94	0.92	0.97	0.93	0.96	0.95	0.97	0.97	0.96
	4	0.94	0.91	0.96	0.92	0.95	0.94	0.97	0.97	0.95
	5	0.94	0.91	0.96	0.92	0.95	0.94	0.96	0.97	0.95

[0129] (比較例1～6)

表3に示すように、発泡剤、難燃剤、難燃助剤、安定剤及び他の配合剤の

種類・使用量を変更した以外は、実施例 1 と同様の操作により、発泡体を得た。

[0130] (比較例 7 ～ 9)

表 3 に示すように、発泡剤、難燃剤、難燃助剤、安定剤及び他の配合剤の種類・使用量を変更した以外は、実施例 7 と同様の操作により、発泡体を得た。

[0131] 比較例 1 ～ 9 で得られた発泡体の特性を、表 3 に示す。なお、リサイクル回数による発泡体の Mw 保持率に関しては、表 4 及び図 3、図 4 に示す。

[表3]

表3

	単位	比較例1										比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9	
		0	1	2	3	4	5	5	5	5	5									5
リサイクル回数	回	0	1	2	3	4	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	
GP比率	%	100	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	
RP2-1(リサイクル系樹脂2)比率	%	0	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	-	-	-	
RP2-2(リサイクル系樹脂2)比率	%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	50	50	50	
製造条件	スチレン系樹脂	重量部	100	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	
	難燃剤	重量部	3	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	
		重量部	0.15	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	
		重量部	0.15	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	
		重量部	0	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	
		重量部	0.3	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	
		重量部	0.015	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	
		重量部	0.5	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	
		重量部	0.1	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	
		重量部	0.5	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	
		重量部	0.2	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	
		重量部	0	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	
		重量部	0	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	
		重量部	3.5	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	
		重量部	0	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	
		重量部	2	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	
		重量部	0.7	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	
		kg/m ³	31	31	31	31	31	31	31	31	31	31	31	31	31	31	31	31	31	
		燃焼性	-	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	押出条件 体の物性	酸素指数	%	29	29	29	29	29	29	29	29	29	29	29	29	29	29	29	29	29
小気泡占有面積率		%	30	25	20	15	15	10	10	15	15	35	35	35	35	35	35	35	40	
気泡径		mm	0.4	0.4	0.5	0.6	0.6	0.65	0.45	0.5	0.4	0.5	0.4	0.5	0.4	0.5	0.4	0.4	0.4	
熱伝導率		W/mK	0.027	0.027	0.028	0.029	0.029	0.03	0.03	0.028	0.027	0.027	0.027	0.027	0.027	0.027	0.027	0.027	0.027	
成形性		-	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
Mw保持率		-	100	93	88	86	85	84	83	87	96	95	95	86	96	96	96	96	96	

[0132] [表4]

表4	リサイクル回数	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9
Mw 保持率	0	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
	1	0.93	0.92	0.95	0.98	0.99	0.97	0.94	0.99	0.98
	2	0.88	0.87	0.92	0.97	0.98	0.96	0.92	0.98	0.98
	3	0.86	0.85	0.91	0.96	0.96	0.95	0.88	0.96	0.97
	4	0.85	0.84	0.88	0.96	0.95	0.94	0.87	0.96	0.96
	5	0.84	0.83	0.87	0.96	0.95	0.95	0.86	0.96	0.96

[0133] 実施例1～9および比較例1～9を比較して明らかなように、スチレン系樹脂に対して、難燃剤として、脂肪族臭素含有ポリマーを含有し、更に、難

燃剤 100 重量部に対して安定剤として、(a) エポキシ化合物を 4 ～ 20 重量部、(b) 多価アルコール部分エステルをリサイクル加工温度に応じて 0 ～ 20 重量部の範囲で、(c) フェノール系安定剤を 4 ～ 20 重量部および (d) ホスファイト系安定剤を 0 ～ 0.9 重量部を含有することにより、上記難燃剤および安定剤が含有されたスチレン系樹脂押出発泡体を、加熱収縮および／または熱溶融により減容化してリサイクルした場合においても、成形性が良好であり、且つ難燃性能、熱安定性能、及び断熱性能が改善されたスチレン系樹脂押出発泡体を安定して得られることが判る。

請求の範囲

[請求項1] スチレン系樹脂および発泡剤を用いて押出発泡して得られるスチレン系樹脂押出発泡体であって、

前記スチレン系樹脂の1～75重量%が、スチレン系樹脂発泡体を加熱収縮および／または熱溶融により減容化したリサイクルスチレン系樹脂（以下、リサイクルスチレン系樹脂2という。）であり、

難燃剤として、脂肪族臭素含有ポリマーを含有し、

更に、難燃剤100重量部に対して、安定剤として、

(a) エポキシ化合物を4～20重量部、

(b) 多価アルコール部分エステルを0～20重量部、

(c) フェノール系安定剤を4～20重量部、および

(d) ホスファイト系安定剤を0～0.9重量部

を含有し、

かつ、難燃剤100重量部に対する前記(b)多価アルコール部分エステルの含有量X(重量部)が、リサイクルスチレン系樹脂2の減容化時の加工温度をT(℃)とした場合、下記式(1)及び(2)を満足し、

JIS A9511の燃焼試験法に合格する、及び／又は、酸素指数が26%以上であることを特徴とする、スチレン系樹脂押出発泡体。

$T \leq 180$ の場合、 $0 \leq X \leq 20 \cdots$ (式1)

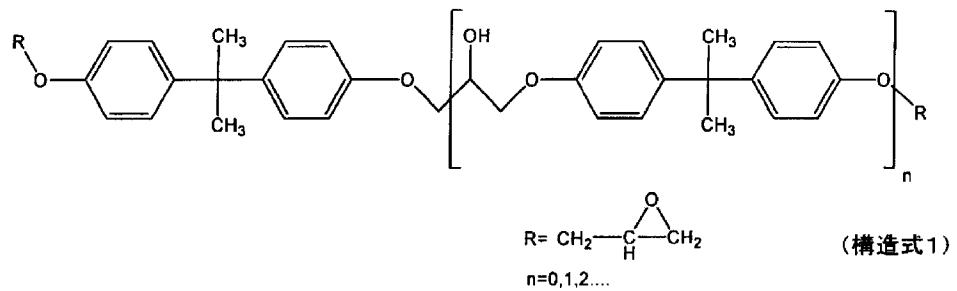
$180 < T \leq 240$ の場合、 $4 \leq X \leq 20 \cdots$ (式2)

[請求項2] 脂肪族臭素含有ポリマーが、臭素化スチレンーブタジエンブロックコポリマーであることを特徴とする、請求項1に記載のスチレン系樹脂押出発泡体。

[請求項3] スチレン系樹脂100重量部に対して、脂肪族臭素含有ポリマーを0.5～5重量部含むことを特徴とする、請求項1または2に記載のスチレン系樹脂押出発泡体。

[請求項4] エポキシ化合物が、下記構造式（１）で示されるビスフェノール A ジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂

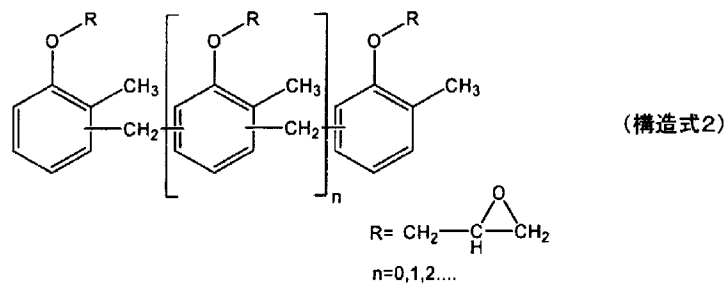
[化1]



、

下記構造式（２）で示されるクレゾールノボラック型エポキシ樹脂

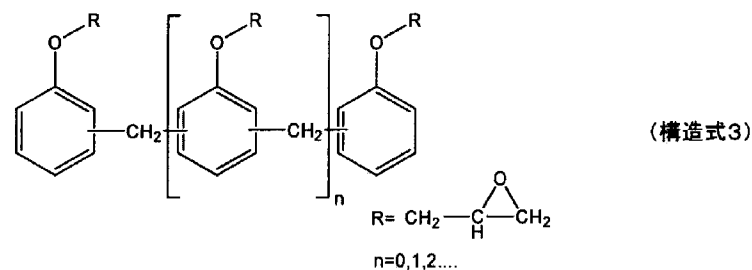
[化2]



、

及び下記構造式（３）で示されるフェノールノボラック型エポキシ樹脂

[化3]



よりなる群から選ばれる少なくとも１種であることを特徴とする請求項１～３のいずれかに記載のスチレン系樹脂押出発泡体。

[請求項5] 多価アルコール部分エステルが、ジペンタエリスリトールとアジピ

ン酸との反応物であることを特徴とする、請求項1～4のいずれかに記載のスチレン系樹脂押出発泡体。

[請求項6] ホスファイト系安定剤が、3, 9-ビス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェノキシ)-2, 4, 8, 10-テトラオキサ-3, 9-ジホスファスピロ[5. 5]ウンデカン、3, 9-ビス(2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノキシ)-2, 4, 8, 10-テトラオキサ-3, 9-ジホスファスピロ[5. 5]ウンデカン及びテトラキス(2, 4-ジ-tert-ブチル-5-メチルフェニル)-4, 4'-ビフェニレンジホスホナイト)よりなる群から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする、請求項1～5のいずれかに記載のスチレン系樹脂押出発泡体。

[請求項7] 更に、スチレン系樹脂100重量部に対して、ラジカル発生剤を0.05～0.5重量部含有することを特徴とする、請求項1～6のいずれかに記載のスチレン系樹脂押出発泡体。

[請求項8] ラジカル発生剤が、2, 3-ジメチル-2, 3-ジフェニルブタン、ポリ-1, 4-ジイソプロピルベンゼンよりなる群から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする、請求項7に記載のスチレン系樹脂押出発泡体。

[請求項9] 更に、スチレン系樹脂100重量部に対して、リン酸エステル、ホスフィンオキシドよりなる群から選ばれる少なくとも1種を含有することを特徴とする、請求項1～8のいずれかに記載のスチレン系樹脂押出発泡体。

[請求項10] リン酸エステルが、トリフェニルホスフェート、トリス(トリプロモネオペンチル)ホスフェートよりなる群から選ばれる少なくとも1種であり、ホスフィンオキシドがトリフェニルホスフィンオキシドであることを特徴とする、請求項9に記載のスチレン系樹脂押出発泡体。

[請求項11] 前記発泡剤が、炭素数が3～5である飽和炭化水素から選ばれる少

なくとも１種を含むことを特徴とする、請求項１～１０のいずれかに記載のスチレン系樹脂押出発泡体。

[請求項12] 発泡剤として、さらに、水、二酸化炭素、窒素、炭素数が２～５のアルコール類、ジメチルエーテル、塩化メチル、塩化エチルよりなる群から選ばれる少なくとも一種を含むことを特徴とする、請求項１１に記載のスチレン系樹脂押出発泡体。

[請求項13] さらに、熱線輻射抑制剤として、グラファイト、カーボンブラック、アルミニウムペースト、酸化チタン、硫酸バリウムよりなる群から選ばれる少なくとも１種を含むことを特徴とする、請求項１～１２のいずれかに記載のスチレン系樹脂押出発泡体。

[請求項14] 発泡体を形成する気泡の気泡径が、主として、気泡径０．２ｍｍ以下の気泡と気泡径０．２５～１ｍｍの気泡より構成されることを特徴とする、請求項１～１３のいずれかに記載のスチレン系樹脂押出発泡体。

[請求項15] 発泡体を形成する気泡の内、気泡径０．２ｍｍ以下の気泡が、発泡体断面積あたり５～９５％の占有面積率を有することを特徴とする、請求項１４に記載のスチレン系樹脂押出発泡体。

[請求項16] リサイクルスチレン系樹脂を含有するスチレン系樹脂および発泡剤を用いて押出発泡してスチレン系樹脂押出発泡体を得るスチレン系樹脂押出発泡体のリサイクル方法であって、

前記スチレン系樹脂の１～７５重量％が、スチレン系樹脂発泡体を加熱収縮および／または熱溶融により減容化したリサイクルスチレン系樹脂２であり、

難燃剤として、脂肪族臭素含有ポリマーを含有し、

更に、難燃剤１００重量部に対して、安定剤として、

(a) エポキシ化合物を４～２０重量部、

(b) 多価アルコール部分エステルを０～２０重量部、

(c) フェノール系安定剤を４～２０重量部、および

(d) ホスファイト系安定剤を0～0.9重量部

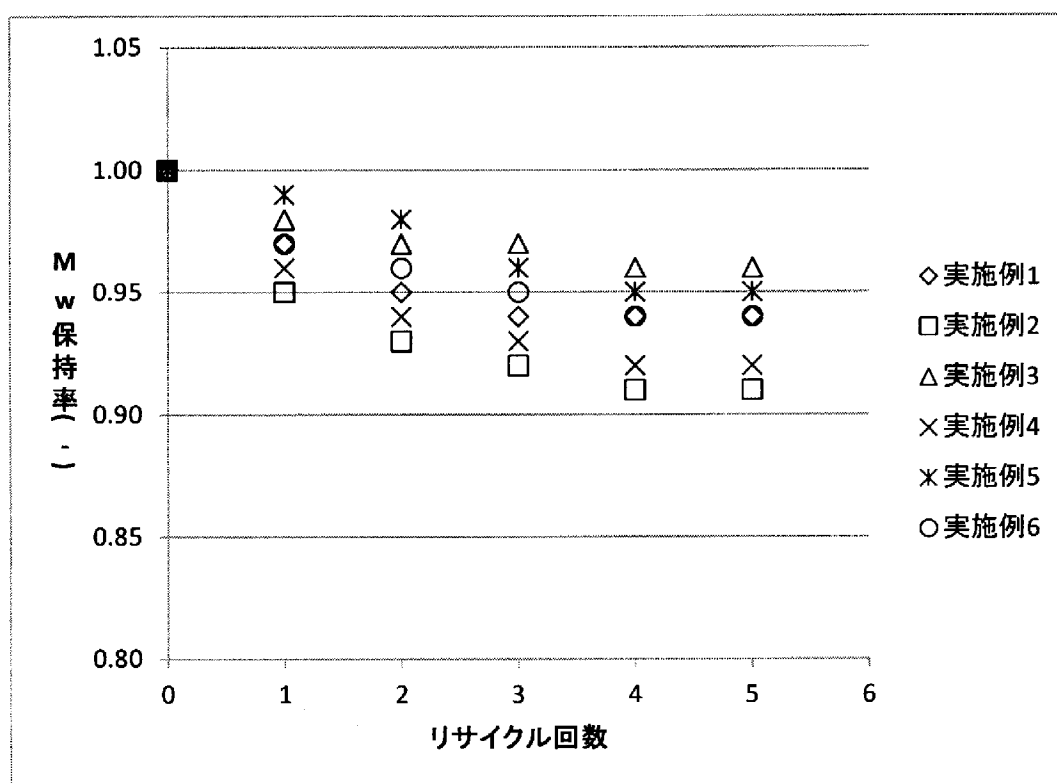
を含有し、

かつ、難燃剤100重量部に対する前記(b)多価アルコール部分エステル含有量X(重量部)が、リサイクルスチレン系樹脂2の減容化時の加工温度をT(℃)とした場合、下記式(1)及び(2)を満足することを特徴とするスチレン系樹脂押出発泡体のリサイクル方法。

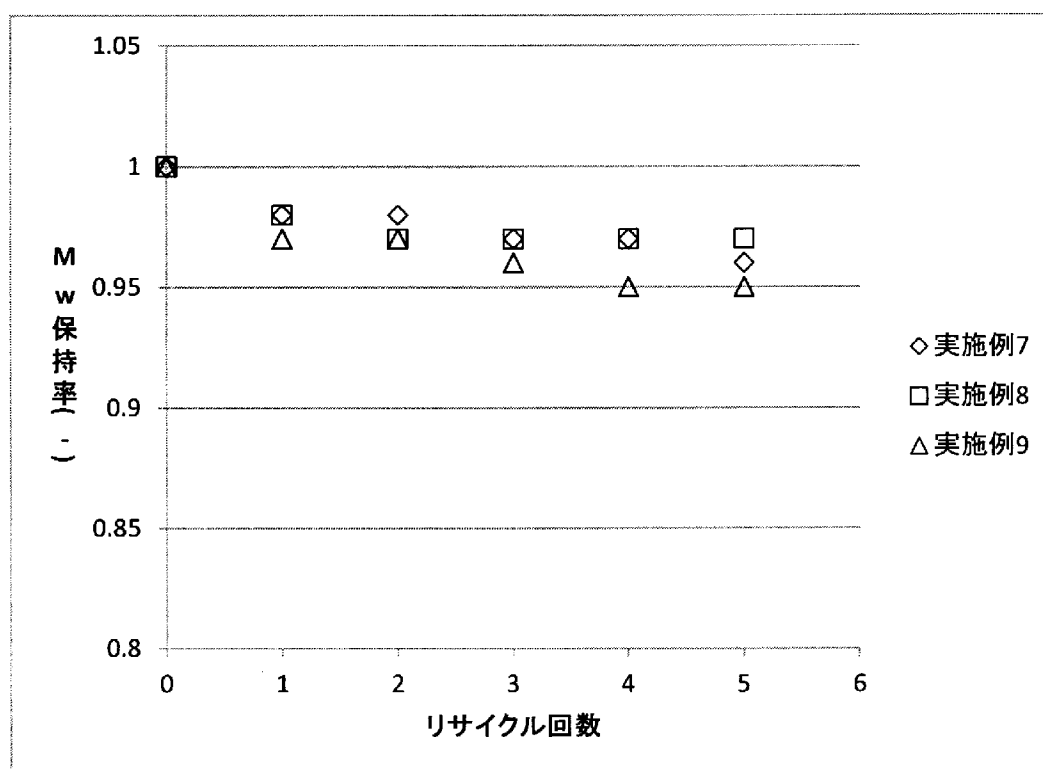
$T \leq 180$ の場合、 $0 \leq X \leq 20$ …… (式1)

$180 < T \leq 240$ の場合、 $4 \leq X \leq 20$ …… (式2)

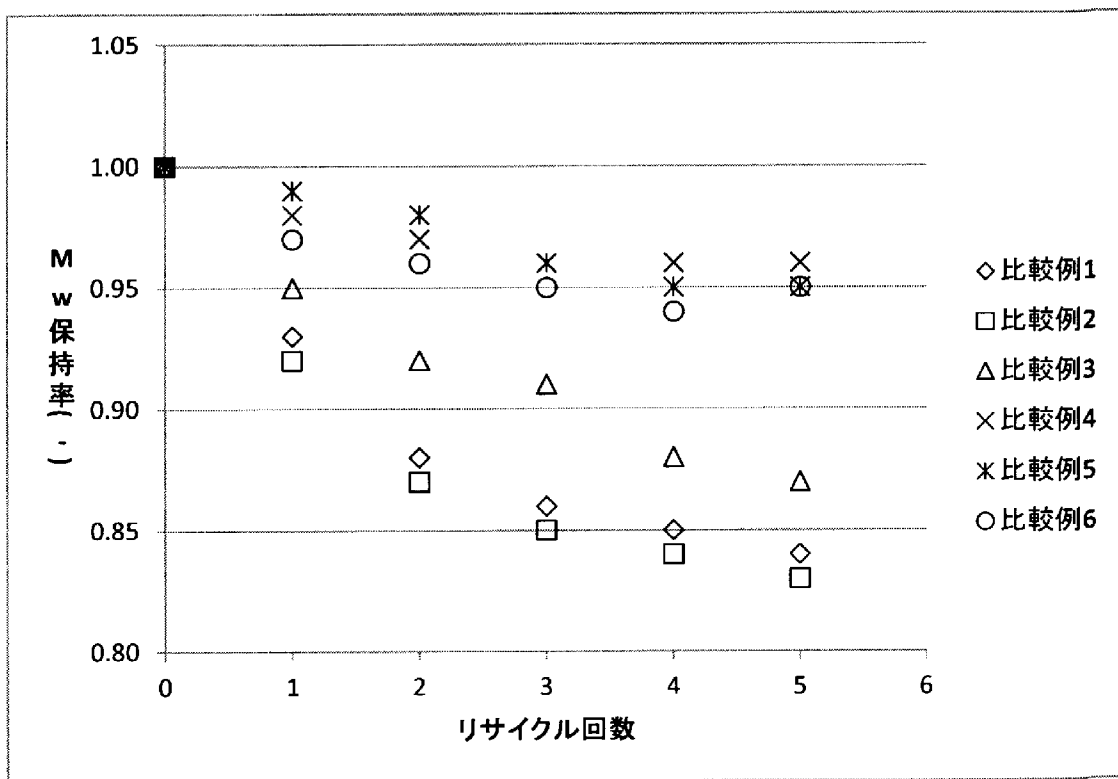
[図1]



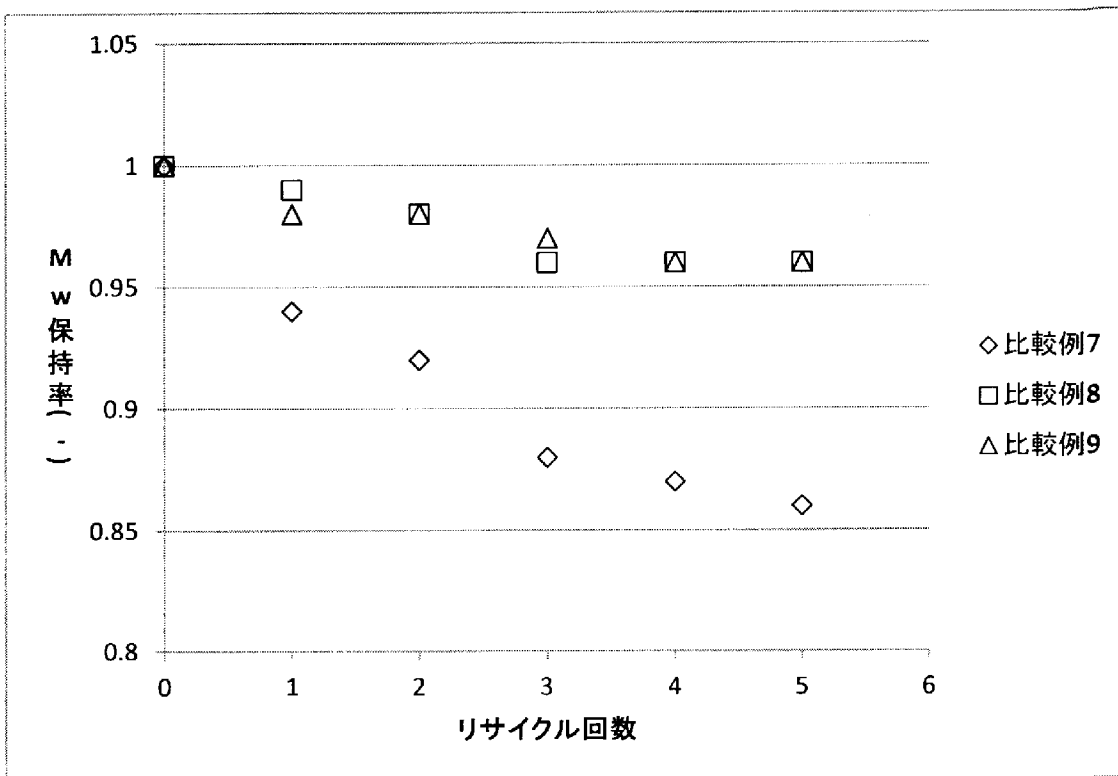
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/052135

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C08J9/04(2006.01)i, B29C47/00(2006.01)i, C08K3/00(2006.01)i, C08K5/103(2006.01)i, C08K5/105(2006.01)i, C08K5/5333(2006.01)i, C08L25/08(2006.01)i, C08L63/00(2006.01)i, B29K25/00(2006.01)n, 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) C08J9/04, B29C47/00, C08K3/00, C08K5/103, C08K5/105, C08K5/5333, C08L25/08, C08L63/00, B29K25/00, B29K105/04 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 1996-2014 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2014 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2014 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.
Y	WO 2012/082332 A1 (DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC), 21 June 2012 (21.06.2012), claims 1, 6, 8, 12; page 6, lines 15 to 29; page 7, lines 31 to 37; page 8, lines 20 to 24; page 8, line 33 to page 9, line 36; page 12, table 1(The number on the left side of the sentence is the number of lines.) & EP 2630185 A1 & JP 2013-545872 A	1-15
Y	JP 8-269275 A (Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.), 15 October 1996 (15.10.1996), claims 1, 3, 5; paragraphs [0007], [0020], [0022], [0023], [0028], [0049]; table 2; paragraph [0061] & EP 735084 A1	1-6, 11, 12, 14, 15
☒ 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 "T" 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 28 April, 2014 (28.04.14)		Date of mailing of the international search report 13 May, 2014 (13.05.14)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/052135

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2011/073141 A1 (BASF SE), 23 June 2011 (23.06.2011), claims 5, 8, 10, 11; page 3, lines 1 to 13 & JP 2013-514397 A & US 2012/0252914 A1 & EP 2513209 A1	7-10
Y	JP 2012-528921 A (Dow Global Technologies L.L.C.), 15 November 2012 (15.11.2012), claims 1, 7, 8, 10, 11; paragraphs [0004], [0012], [0056] & US 2012/0074347 A1 & EP 2438111 A1 & WO 2010/141400 A1	13
A	JP 7-238195 A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 12 September 1995 (12.09.1995), claim 1; paragraphs [0003], [0010], [0048] to [0058] (Family: none)	1-16
A	JP 2001-139714 A (Toray Industries, Inc.), 22 May 2001 (22.05.2001), claims; paragraphs [0001], [0066] to [0068] (Family: none)	1-16
A	JP 2011-513537 A (Dow Global Technologies L.L.C.), 28 April 2011 (28.04.2011), claims; paragraphs [0010], [0027] & US 2010/0317757 A1 & EP 2247664 A1 & WO 2009/108453 A1	1-16
A	JP 2009-516019 A (Dow Global Technologies Inc.), 16 April 2009 (16.04.2009), claims & US 2008/0287559 A1 & EP 1957544 A1 & WO 2007/058736 A1	1-16
A	JP 2010-527399 A (Dow Global Technologies Inc.), 12 August 2010 (12.08.2010), claims; paragraph [0056] & US 2010/0292355 A1 & EP 2152790 A1 & WO 2008/140892 A1	1-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/052135

Continuation of A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

(International Patent Classification (IPC))

B29K105/04(2006.01)n

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

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））			
Int.Cl. C08J9/04(2006.01)i, B29C47/00(2006.01)i, C08K3/00(2006.01)i, C08K5/103(2006.01)i, C08K5/105(2006.01)i, C08K5/5333(2006.01)i, C08L25/08(2006.01)i, C08L63/00(2006.01)i, B29K25/00(2006.01)n, B29K105/04(2006.01)n			
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. C08J9/04, B29C47/00, C08K3/00, C08K5/103, C08K5/105, C08K5/5333, C08L25/08, C08L63/00, B29K25/00, B29K105/04			
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 4 年 日本国実用新案登録公報 1 9 9 6 - 2 0 1 4 年 日本国登録実用新案公報 1 9 9 4 - 2 0 1 4 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
Y	W0 2012/082332 A1 (DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC) 2012.06.21, 請求項 1. 6. 8. 12. 第6頁第15～第29行、第7頁第31～第37行、第8頁第20～第24行、第8頁第33行～第9頁第36行、第12頁表1（文章の左側に付された数字を行数とする。） & EP 2630185 A1 & JP2013-545872 A		1-15
☒ 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 2 8 . 0 4 . 2 0 1 4		国際調査報告の発送日 1 3 . 0 5 . 2 0 1 4	
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 1 0 0 - 8 9 1 5 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） 横島 隆裕 電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 4	4 S 3 9 7 4

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
Y	JP 8-269275 A (第一工業製薬株式会社) 1996.10.15, 【請求項1】【請求項3】【請求項5】【0007】【0020】 【0022】【0023】【0028】【0049】【表2】【0061】 & EP 735084 A1	1-6, 11, 12, 14 , 15
Y	WO 2011/073141 A1 (BASF SE) 2011.06.23, 請求項5. 8. 10. 11. 第3頁第1～第13行 & JP 2013-514397 A & US 2012/0252914 A1 & EP 2513209 A1	7-10
Y	JP 2012-528921 A (ダウ グローバル テクノロジーズ エルエル シー) 2012.11.15, 【請求項1】【請求項7】【請求項8】【請求項10】【請求項11】 【0004】【0012】【0056】 & US 2012/0074347 A1 & EP 2438111 A1 & WO 2010/141400 A1	13
A	JP 7-238195 A (ダイセル化学工業株式会社) 1995.09.12, 【請求項1】【0003】【0010】【0048】～【0058】 (ファミリーなし)	1-16
A	JP 2001-139714 A (東レ株式会社) 2001.05.22, 【特許請求の範囲】【0001】【0066】～【0068】 (ファミリーなし)	1-16
A	JP 2011-513537 A (ダウ グローバル テクノロジーズ リミテッ ド ライアビリティ カンパニー) 2011.04.28, 【特許請求の範囲】【0010】【0027】 & US 2010/0317757 A1 & EP 2247664 A1 & WO 2009/108453 A1	1-16
A	JP 2009-516019 A (ダウ グローバル テクノロジーズ インコー ポレイティド) 2009.04.16, 【特許請求の範囲】 & US 2008/0287559 A1 & EP 1957544 A1 & WO 2007/058736 A1	1-16
A	JP 2010-527399 A (ダウ グローバル テクノロジーズ インコー ポレイティド) 2010.08.12, 【特許請求の範囲】【0056】 & US 2010/0292355 A1 & EP 2152790 A1 & WO 2008/140892 A1	1-16