(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7045802号
(P7045802)

(45)発行日　令和4年4月1日(2022.4.1)

(24)登録日　令和4年3月24日(2022.3.24)

(51)国際特許分類		FI		
C08J 9/14 (2006.01)		C08J	9/14	CET
C08L 25/04 (2006.01)		C08L	25/04	
C08K 5/02 (2006.01)		C08K	5/02	
C08L 71/02 (2006.01)		C08L	71/02	
C08K 5/103(2006.01)		C08K	5/103	

請求項の数　9　（全24頁）

(21)出願番号　特願2017-88097(P2017-88097)
(22)出願日　平成29年4月27日(2017.4.27)
(65)公開番号　特開2018-184562(P2018-184562A)
(43)公開日　平成30年11月22日(2018.11.22)
審査請求日　令和2年2月28日(2020.2.28)

(73)特許権者　000000941
株式会社カネカ
大阪府大阪市北区中之島二丁目３番１８号
(74)代理人　110000338
特許業務法人HARAKENZO WORLD PATENT & TRADEMARK
(72)発明者　高橋 大嗣
大阪府摂津市鳥飼西５－１－１ 株式会社カネカ 大阪工場内
(72)発明者　菊地 武紀
大阪府摂津市鳥飼西５－１－１ 株式会社カネカ 大阪工場内
(72)発明者　栗原 俊二

最終頁に続く

(54)【発明の名称】　スチレン系樹脂押出発泡体およびその製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

スチレン系樹脂１００重量部に対してポリエチレングリコール及び／又は多価アルコール脂肪酸エステルを０．０５重量部以上５．０重量部以下含有し、発泡剤として少なくともハイドロクロロフルオロオレフィンを使用し、ハイドロクロロフルオロオレフィンの添加量がスチレン系樹脂１００重量部に対して１．０重量部以上１４．０重量部以下であり、前記多価アルコール脂肪酸エステルは、炭素数１０～２４の高級脂肪酸と、多価アルコールとのエステルであることを特徴とするスチレン系樹脂押出発泡体。

【請求項２】

グラファイトをスチレン系樹脂１００重量部に対して１．０重量部以上、５．０重量部以下含むことを特徴とする、請求項１に記載のスチレン系樹脂押出発泡体。

【請求項３】

前記ポリエチレングリコールの平均分子量が１０００以上２５０００以下であることを特徴とする、請求項１または請求項２に記載のスチレン系樹脂押出発泡体。

【請求項４】

前記多価アルコール脂肪酸エステルが、グリセリン脂肪酸エステル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】

前記ハイドロクロロフルオロオレフィンが、トランス－１－クロロ－３，３，３－トリフルオロプロペン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】
厚みが１０mm以上１５０mm以下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】
見掛け密度が２０ｋｇ／ｍ^{3}以上６０ｋｇ／ｍ^{3}以下、独立気泡率が８０％以上であ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】
臭素系難燃剤をスチレン系樹脂１００重量部に対して０．５重量部以上５．０重量部以下含有することを特徴とする、請求項１～７のいずれかに記載のスチレン系樹脂押出発泡体。
【請求項９】
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の製造方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、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、スチレン系樹脂押出発泡体およびその製造方法に関する。
【背景技術】
【０００２】
スチレン系樹脂押出発泡体は、一般に、押出機などを用いてスチレン系樹脂組成物を加熱溶融し、ついで発泡剤を高圧条件下にて添加し、所定の樹脂温度に冷却した後、これを低圧域に押し出すことにより連続的に製造される。
【０００３】
スチレン系樹脂押出発泡体は、良好な施工性や断熱性から、例えば構造物の断熱材として用いられる。近年、住宅、建築物などの省エネルギー化の要求が高まり、従来以上の高断熱性発泡体の技術開発が望まれている。
【０００４】
高断熱性発泡体を製造する手法としては、押出発泡体の気泡径を所定の範囲に制御する方法や、熱線輻射抑制剤を添加する方法、熱伝導率の低い発泡剤を使用する方法が提案されている。
【０００５】
例えば、特許文献１には、押出発泡体の厚み方向の平均気泡径が０．０５～０．１８mmの微細気泡とし、更に押出発泡体の気泡変形率を制御する製造方法が提案されている。
【０００６】
また、特許文献２には、熱線輻射抑制剤として、グラファイトや酸化チタンを所定の範囲で添加する製造方法が提案されている。
【０００７】
更に、オゾン破壊係数が０（ゼロ）であるとともに、地球温暖化係数も小さい環境に優しいハロゲン化されたオレフィン（ハイドロクロロフルオロオレフィン；ＨＣＦＯやハイドロフルオロオレフィン；ＨＦＯ）を使用するスチレン系樹脂押出発泡体の製造方法が提案されている（例えば、特許文献３～５参照。）。
【０００８】
他方、本発明のようにスチレン系樹脂にポリエチレングリコールを添加する例がある。例えば、特許文献６～７では、異音防止や帯電防止を目的として、発泡性スチレン系樹脂粒子にポリエチレングリコール等を添加する方法が提案されている。
【０００９】
また、特許文献８のように、発泡性樹脂粒子にハイドロフルオロオレフィンを使用する従来技術において、可塑剤としてグリセリン脂肪酸エステルを用いても良いとの記載がある。
【先行技術文献】
【特許文献】

【００１０】
【文献】特開２００４－５９５９５
特開２０１３－２２１１１０
特表２０１０－５２２８０８
特表２０１５－５２２６９６
特表２０１４－１９６５１６
特開２０１５－１１３４１８
特開２０１３－２０９６３７
特開２０１２－１８８６３４
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【００１１】
しかしながら、上記特許文献１～９に記載の技術は、優れた断熱性及び難燃性を有し、更に、外観美麗で、且つ、使用に適した十分な厚みのスチレン系樹脂押出発泡体を得るという目的において、十分ではなかった。
【００１２】
本発明の課題は、優れた断熱性及び難燃性を有し、更に、外観美麗で、且つ、使用に適した十分な厚みのスチレン系樹脂押出発泡体を容易に得ることにある。
【課題を解決するための手段】
【００１３】
本発明者らは、前記課題を解決するために鋭意検討した結果、本発明を完成するに至った。
【００１４】
すなわち本発明の一実施形態は以下の構成である。
［１］スチレン系樹脂１００重量部に対してポリエチレングリコール及び／又は多価アルコール脂肪酸エステルを０．０５重量部以上５．０重量部以下含有し、発泡剤として少なくともハイドロクロロフルオロオレフィンを使用し、ハイドロクロロフルオロオレフィンの添加量がスチレン系樹脂１００重量部に対して１．０重量部以上１４．０重量部以下であることを特徴とするスチレン系樹脂押出発泡体。
［２］グラファイトをスチレン系樹脂１００重量部に対して１．０重量部以上、５．０重量部以下含むことを特徴とする、［１］に記載のスチレン系樹脂押出発泡体。
［３］前記ポリエチレングリコールの平均分子量が１０００以上２５０００以下であることを特徴とする、［１］または［２］に記載のスチレン系樹脂押出発泡体。
［４］前記多価アルコール脂肪酸エステルが、グリセリン脂肪酸エステル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］前記ハイドロクロロフルオロオレフィンが、トランス－１－クロロ－３，３，３－トリフルオロプロペン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］厚みが１０mm以上１５０mm以下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］見掛け密度が２０ｋｇ／ｍ^{3}以上６０ｋｇ／ｍ^{3}以下、独立気泡率が８０％以上であ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］臭素系難燃剤をスチレン系樹脂１００重量部に対して０．５重量部以上５．０重量部以下含有することを特徴とする、［１］～［７］のいずれかに記載のスチレン系樹脂押出発泡体。
［９］［１］～［８］のいずれかに記載のスチレン系樹脂押出発泡体の製造方法。
【発明の効果】
【００１５】
本発明により、優れた断熱性及び難燃性を有し、更に、外観美麗で、且つ、使用に適した十分な厚みのスチレン系樹脂押出発泡体を容易に得ることができる。
【発明を実施するための形態】

【００１６】
本発明の一実施形態について以下に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。本発明は、以下に説明する各構成に限定されるものではなく、特許請求の範囲に示した範囲で種々の変更が可能である。また、異なる実施形態及び／又は実施例にそれぞれ開示された技術的手段を適宜組み合わせて得られる実施形態及び／又は実施例についても本発明の技術的範囲に含まれる。また、本明細書中に記載された学術文献及び特許文献の全てが、本明細書中において参考文献として援用される。また、本明細書において特記しない限り、数値範囲を表す「Ａ～Ｂ」は、「Ａ以上（Ａを含みかつＡより大きい）Ｂ以下（Ｂを含みかつＢより小さい）」を意図する。
【００１７】
本発明者らが鋭意検討した結果、上述した特許文献１～８には以下の問題点があることを見出した。具体的には、まず、特許文献１に記載の技術では、平均気泡径を微細な範囲とした場合、発泡体の気泡壁間距離が短くなるために押出発泡して形状付与する際の気泡の可動域が狭く、変形が困難であり、押出発泡体に美麗な表面を付与すること、及び押出発泡体の厚みを出すことが容易でなくなるという問題があった。
【００１８】
次に、特許文献２に記載の技術では、固体添加剤を大量に使用した場合、造核点が増えるために発泡体の気泡が微細化し、特許文献１に記載の技術と同様の問題があった。その上、樹脂自体の伸びが悪化し、押出発泡体に美麗な表面を付与すること、及び押出発泡体の厚みを出すことがより難しくなる問題があった。
【００１９】
また、特許文献３～５に記載の技術では、これらの従来技術で使用するハイドロクロロフルオロオレフィンは、スチレン系樹脂への溶解性が低く、押出発泡する際のスチレン系樹脂との分離が早いため、分離したハイドロクロロフルオロオレフィンが造核点となり気泡径が微細化する上、ハイドロクロロフルオロオレフィンの気化潜熱により樹脂が冷却及び固化（樹脂の伸びが悪くなる）されて、特許文献１に記載の技術と同様の問題があった。
【００２０】
他方、特許文献６～７に記載の技術は、前記した異音防止や帯電防止など、発泡性樹脂粒子特有の問題を解決するためのものであり、ポリエチレングリコールが押出発泡体に添加された例は未だない。
【００２１】
また、特許文献８のように、発泡性樹脂粒子にハイドロフルオロオレフィンを使用する従来技術において、可塑剤としてグリセリン脂肪酸エステルを用いても良いとの記載があるが、本発明とはグリセリン脂肪酸エステルを用いる目的も効果も異なる。
【００２２】
本発明者は、このような課題を解決すべく、本発明を完成させた。以下に本発明の実施形態について説明する。
【００２３】
〔１．スチレン系樹脂押出発泡体〕
本発明の一実施形態に係るスチレン系樹脂押出発泡体は、スチレン系樹脂１００重量部に対してポリエチレングリコール及び／または多価アルコール脂肪酸エステルを０．０５重量部以上５．０重量部以下含有し、発泡剤として少なくともハイドロクロロフルオロフィンを使用し、ハイドロクロロフルオロオレフィンの添加量がスチレン系樹脂１００重量部に対して１．０重量部以上１４．０重量部以下含有する。さらに、必要に応じてその他の添加剤を適量含有するスチレン系樹脂組成物を、押出機などを用いて加熱溶融し、ついで発泡剤を高圧条件下にて添加し、所定の樹脂温度に冷却した後、これを低圧域に押し出すことにより連続的に製造される。
【００２４】
（１－１．成形性改善剤）
本発明の一実施形態では、成形性改善剤としてポリエチレングリコール、及び／または、

多価アルコール脂肪酸エステルを使用することで、押出発泡体に美麗な表面を付与すること、押出発泡体の厚みを出すこと（つまり、押出発泡体の成形性を改善すること）が可能となる。ポリエチレングリコールおよび多価アルコール脂肪酸エステルの成形性改善効果については次のように推測される。すなわち、スチレン系樹脂押出発泡体がポリエチレングリコールを含有することで、発泡剤（例えば、ｉ－ブタン及び／又はハイドロクロロフルオロオレフィン）の樹脂溶融物に対する分散性、及び溶解性が向上する。樹脂溶融物に対する発泡剤の分散性、及び溶解性が向上すると、押出発泡体の発泡直後の発泡剤の気化量、又は気化速度が抑えられる。これにより、続く成形のタイミングで、樹脂溶融物に残存している発泡剤による樹脂溶融物の可塑化効果の維持、及び、発泡剤の気化潜熱による樹脂溶融物の冷却固化の抑制、ができるために、押出発泡体及び／又は樹脂溶融物が、押出発泡体及び樹脂溶融物の形状付与に対して十分な可塑性を有するものと考えている。

【００２５】

本スチレン系樹脂押出発泡体における前記ポリエチレングリコールの含有量は、スチレン系樹脂１００重量部に対して０．０５重量部以上５．０重量部以下であるが、０．１重量部以上３．０重量部以下が好ましく、０．２重量部以上１．０重量部以下が特に好ましい。ポリエチレングリコールの含有量が０．０５重量部未満では、表面性付与効果、及び厚み出し効果が十分でない傾向がある。一方、ポリエチレングリコールの含有量が５．０重量部超えでは、ポリエチレングリコールの含有量が過剰なため、製造時の押出性、発泡性、及び成形安定性を損ねたり、押出発泡体の耐熱性などの諸特性を悪化させる虞がある。

【００２６】

尚、本発明の一実施形態においてポリエチレングリコールを前記含有量とするためには、前記スチレン系樹脂組成物において、ポリエチレングリコールの添加量をスチレン系樹脂１００重量部に対して０．０５重量部以上５．０重量部以下とすれば良い。

【００２７】

本発明の一実施形態で用いる前記ポリエチレングリコールの平均分子量は、特に限定はないが、１０００以上２５０００以下が好ましく、１５００以上２００００以下がより好ましく、３０００以上１５０００以下が特に好ましい。これら平均分子量の異なるポリエチレングリコールは、単独で使用しても良いし、２種以上を併用しても良い。ポリエチレングリコールの平均分子量が１０００未満では、ポリエチレングリコールの凝固点が低く、常温で液体状態となるため、使用する量によっては、例えば、押出発泡体製造時のドライブレンド工程などでのハンドリング性に劣る。また、押出発泡体内部から表面への、ポリエチレングリコールのブリードアウトによる表面のヌメリなど、押出発泡体としての諸特性に影響を及ぼす虞がある。一方、ポリエチレングリコールの分子量が１０００以上２５０００以下であると、凝固点が常温より高く、上記ハンドリング性に優れ、ブリードアウトもせず、且つ凝固点が押出発泡成形温度よりも低く、押出発泡成形時のスチレン系樹脂に可塑化効果も付与できるため、スチレン系樹脂押出発泡体への十分な表面性付与効果、及び十分な厚み出し効果を発揮できる。ポリエチレングリコールの分子量が２５０００超えの場合、押出発泡温度で固体として存在し、押出発泡成形時のスチレン系樹脂に可塑化効果を付与できず、スチレン系樹脂押出発泡体への十分な表面性付与効果、及び十分な厚み出し効果が発揮できない虞がある。

【００２８】

本発明の一実施形態で用いる前記多価アルコール脂肪酸エステルの含有量は、スチレン系樹脂１００重量部に対して０．０５重量部以上５．０重量部以下が好ましく、０．１重量部以上３．０重量部以下がより好ましく、０．５重量部以上２．０重量部未満が特に好ましい。多価アルコール脂肪酸エステルの含有量が０．０５重量部未満では、押出発泡体の厚み出し効果が十分でない傾向がある。一方、５．０重量部超えでは、過剰な量のため、製造時の押出、発泡、成形安定性を損ねたり、押出発泡体の耐熱性などの諸特性を悪化させるおそれがある。

【００２９】

尚、本発明の一実施形態において多価アルコール脂肪酸エステルを前記含有量とするため

には、多価アルコール脂肪酸エステルの添加量をスチレン系樹脂１００重量部に対して０．０５重量部以上５．０重量部以下とすれば良い。

【００３０】

本発明の一実施形態で用いる前記多価アルコール脂肪酸エステルとしては、例えば、炭素数１０～２４の高級脂肪酸と、エチレングリコール、グリセリン、１，２，４－ブタントリオール、ジグリセリン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、エリスリトール、ヘキサントリオールなどの多価アルコールとのエステルが挙げられる。これらの多価アルコール脂肪酸エステルは、単独で使用しても、２種以上を併用しても良い。

【００３１】

これらの中でも、グリセリン脂肪酸エステル、特にグリセリンのモノ、ジ、トリ、または、テトラ脂肪酸エステルが、入手の容易性、価格などの点から望ましい。

【００３２】

前記グリセリン脂肪酸エステルとしては、例えば、ラウリン酸モノグリセリド、ラウリン酸ジグリセリド、ラウリン酸トリグリセリド、パルチミン酸モノグリセリド、パルチミン酸ジグリセリド、パルチミン酸トリグリセリド、ステアリン酸モノグリセリド、ステアリン酸ジグリセリド、ステアリン酸トリグリセリド、ステアリン酸テトラグリセリドからなる群から選ばれる少なくとも１種を使用することが好ましい。

【００３３】

本発明で用いる前記グリセリン脂肪酸エステルの融点は１５０℃以下であることが好ましく、１３０℃以下であることがより好ましく、１１０℃であることが特に好ましい。グリセリン脂肪酸エステルの融点が１５０℃以下の場合、例えば、押出発泡体製造時のドライブレンド工程などでのハンドリング性優れ、且つ、押出発泡成形時に液体として存在することで、押出発泡成形時のスチレン系樹脂に可塑化効果も付与できるため、十分なスチレン系樹脂押出発泡体の厚み出し効果を発揮できる。一方、融点が１５０℃超えの場合、押出発泡成形時に固体として存在し、押出発泡成形時のスチレン系樹脂に可塑化効果を付与できず、十分なスチレン系樹脂押出発泡体の厚み出し効果が発揮できないおそれがある。

【００３４】

尚、本発明において、成形性改善剤としてポリエチレングリコールと多価アルコール脂肪酸エステルを併用する場合は、スチレン系樹脂１００重量部に対して、ポリエチレングリコールと多価アルコール脂肪酸エステルの合計量が、０．０５重量部以上５．０重量部以下であるが、０．１重量部以上３．０重量部以下が好ましく、０．２重量部以上２．０重量部以下が特に好ましい。含有量が０．０５重量部未満では、表面性付与効果、及び厚み出し効果が十分でない傾向がある。一方、含有量が５．０重量部超えでは、含有量が過剰なため、製造時の押出性、発泡性、及び成形安定性を損ねたり、押出発泡体の耐熱性などの諸特性を悪化させる虞がある。

【００３５】

（１－２．スチレン系樹脂）

本発明の一実施形態で用いるスチレン系樹脂としては、特に限定はなく、（ｉ）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や、（ｉｉ）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１種または２種以上と、を共重合させた共重合体などが挙げられる。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程度の量を用いることができる。また、本発明の一実施形態に用い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い。例えば、本発明の一実施形

態に用い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もしくは共重合体と、ジエン系ゴム強化ポリスチレンまたはアクリル系ゴム強化ポリスチレンとのブレンド物であってもよい。更に、本発明の一実施形態で用い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。

【００３６】

本発明の一実施形態におけるスチレン系樹脂としては、ＭＦＲが０．１～５０ｇ／１０分のものを用いることが、（ｉ）押出発泡成形する際の成形加工性に優れる点、（ｉｉ）成形加工時の吐出量、得られたスチレン系樹脂押出発泡体の厚み、幅、見掛け密度、及び独立気泡率を所望の値に調整しやすい点、（ｉｉｉ）発泡性（発泡体の厚み、幅、見掛け密度、独立気泡率、及び、表面性などを所望の状況に調整しやすいこと）に優れる点、（ｉｖ）外観などに優れたスチレン系樹脂押出発泡体が得られる点、並びに、（ｖ）特性（例えば、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、靭性など）のバランスがとれた、スチレン系樹脂押出発泡体が得られる点から、好ましい。更に、スチレン系樹脂のＭＦＲは、成形加工性および発泡性と、機械的強度及び靭性とのバランスの点から、０．３～３０ｇ／１０分が更に好ましく、０．５～２５ｇ／１０分が特に好ましい。なお、本発明の一実施形態において、ＭＦＲは、ＪＩＳ　Ｋ７２１０（１９９９年）のＡ法、及び、試験条件Ｈにより測定される。

【００３７】

本発明の一実施形態においては、前述したスチレン系樹脂のなかでも、経済性及び加工性の面からポリスチレン樹脂が特に好適である。また、押出発泡体に、より高い耐熱性が要求される場合には、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を用いることが好ましい。また、押出発泡体に、より高い耐衝撃性が求められる場合には、ゴム強化ポリスチレンを用いることが好ましい。これらスチレン系樹脂は、単独で使用してもよく、また、共重合成分、分子量や分子量分布、分岐構造、及び／又はＭＦＲなどの異なるスチレン系樹脂を２種以上混合して使用してもよい。

【００３８】

（１－３．発泡剤）

本発明において、発泡剤として少なくともハイドロクロロフルオロフィンを使用し、ハイドロクロロフルオロオレフィンの添加量はスチレン系樹脂１００重量部に対して１．０重量部以上１４．０重量部以下であり、２．０重量部以上１３．０重量部以下が好ましく、３．５重量部以上１２．０重量部以下がより好ましい。ハイドロクロロフルオロオレフィンの添加量がスチレン系樹脂１００重量部に対して１．０重量部より少ない場合には、ハイドロクロロフルオロオレフィンによる断熱性の向上効果があまり期待できない。一方、ハイドロクロロフルオロオレフィンの添加量がスチレン系樹脂１００重量部に対して１４．０重量部を超える場合には、押出発泡時にハイドロクロロフルオロオレフィンが樹脂溶融物から分離して、押出発泡体の表面にスポット孔（ハイドロクロロフルオロオレフィンの局所的塊が、押出発泡体表面を突き破って外気へ放出された痕。）が発生したり、独立気泡率が低下して断熱性を損なう虞がある。

【００３９】

本発明の一実施形態で用いるハイドロクロロフルオロオレフィンとしては、特に制限はないが、低い気体の熱伝導率や安全性の観点から具体的にはトランス－１－クロロ－３，３，３－トリフルオロプロペン（トランス－ＨＣＦＯ－１２３３ｚｄ）が好ましい。これらのハイドロクロロフルオロオレフィンは、単独で用いてもよいし、２種以上を併用してもよい。

【００４０】

また、本発明の一実施形態で用いる発泡剤として、炭素数３～５の飽和炭化水素を使用することができる。これらの発泡剤は、単独で使用してもよく、２種以上を併用してもよい。

【００４１】

本発明で用いる炭素数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、あるいは、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（以下、「イソブタン」と呼ぶこともある）、あるいは、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。

【００４２】

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、前記ハイドロクロロフルオロオレフィンや前記炭素数３～５の飽和炭化水素の添加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。

【００４３】

本発明の一実施形態では、さらに、他の発泡剤を用いることにより、発泡体製造時の可塑化効果及び／又は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。

【００４４】

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。

【００４５】

他の発泡剤の中では、発泡性、及び発泡体成形性などの点からは、炭素数３～５の飽和炭化水素、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。これらの中では、可塑化効果の点からジメチルエーテルが、コスト、及び、気泡径の制御による断熱性向上効果の点から水が特に好ましい。

【００４６】

本発明の一実施形態における発泡剤の添加量は、発泡剤全体として、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、２～１５重量部がより好ましい。発泡剤の添加量が２重量部より少ないと、発泡倍率が低く、樹脂発泡体としての軽量性、及び断熱性などの特性が発揮されにくい場合があり、２０重量部より多いと、過剰な発泡剤量の為、発泡体中にボイドなどの不良を生じる場合がある。

【００４７】

本発明の一実施形態においては、他の発泡剤として水、及び／又はアルコール類を用いる場合には、安定して押出発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。本発明の一実施形態において用いられる吸水性物質の具体例としては、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、ベントナイトなどの多孔性物質等があげられる。吸水性物質の添加量は、水、及び／又はアルコール類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。

【００４８】

本発明の一実施形態に係るスチレン系樹脂押出発泡体の製造方法において、発泡剤を添加または注入する際の圧力は、特に制限するものではなく、押出機などの内圧力よりも高い圧力であればよい。

【００４９】

（１－４．難燃剤）

本発明の一実施形態では、スチレン系樹脂押出発泡体において、スチレン系樹脂１００重量部に対して難燃剤を０．５重量部以上８．０重量部以下含有させることにより、得られるスチレン系樹脂押出発泡体に難燃性を付与することができる。難燃剤の含有量が０．５重量部未満では、難燃性などの発泡体としての良好な諸特性が得られがたい傾向があり、一方、８．０重量部を超えると、発泡体製造時の安定性、表面性などを損なう場合がある。但し、難燃剤の含有量は、ＪＩＳ　Ａ　９５２１　測定方法Ａに規定される難燃性が得られるように、発泡剤添加量、発泡体の見掛け密度、難燃相乗効果を有する添加剤などの種類あるいは含有量などに応じて、適宜調整されることがより好ましい。

【００５０】

難燃剤としては、臭素系難燃剤が好ましく用いられる。本発明の一実施形態における臭素系難燃剤の具体的な例としては、ヘキサブロモシクロドデカン、テトラブロモビスフェノールＡ－ビス（２，３－ジブロモ－２－メチルプロピル）エーテル、テトラブロモビスフェノールＡ－ビス（２，３－ジブロモプロピル）エーテル、トリス（２，３－ジブロモプロピル）イソシアヌレート、及び臭素化スチレン－ブタジエンブロックコポリマーのような脂肪族臭素含有ポリマーが挙げられる。これらは、単独で用いても、２種以上を混合して用いても良い。

【００５１】

これらのうち、テトラブロモビスフェノールＡ－ビス（２，３－ジブロモ－２－メチルプロピル）エーテル、及びテトラブロモビスフェノールＡ－ビス（２，３－ジブロモプロピル）エーテルからなる混合臭素系難燃剤、臭素化スチレン－ブタジエンブロックコポリマー、及びヘキサブロモシクロドデカンが、押出運転が良好であり、発泡体の耐熱性に悪影響を及ぼさない等の理由から、望ましく用いられる。これらの物質はそれ単体で用いても、または混合物として用いても良い。

【００５２】

本発明の一実施形態に係るスチレン系樹脂押出発泡体における臭素系難燃剤の含有量は、スチレン系樹脂１００重量部に対して、０．５重量部以上５．０重量部以下が好ましく、スチレン系樹脂１００重量部に対して１．０重量部以上５．０重量部以下がより好ましく、１．５重量部以上５．０重量部以下が更に好ましい。臭素系難燃剤の含有量が０．５重量部未満では、難燃性などの発泡体としての良好な諸特性が得られがたい傾向があり、一方、５．０重量部を超えると、発泡体製造時の安定性、表面性などを損なう場合がある。

【００５３】

本発明の一実施形態においては、スチレン系樹脂押出発泡体の難燃性能を向上させる目的で、ラジカル発生剤を併用することができる。前記ラジカル発生剤は、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、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る。ジクミルパーオキサイドの様な過酸化物も用いられる。その中でも、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、及びポリ－１，４－ジイソプロピルベンゼンが好ましく、前記ラジカル発生剤の好ましい添加量としては、スチレン系樹脂１００重量部に対して、０．０５～０．５重量部である。

【００５４】

更に、難燃性能を向上させる目的で、言い換えれば難燃助剤として、熱安定性能を損なわない範囲で、リン酸エステル及び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。リン酸エステルとしては、トリフェニルホスフェート、トリス（トリブチルブロモネオペンチル）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ホスフェート、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、または縮合リン酸エステル等が挙げられ、特にトリフェニルホフェート、又はトリス（トリブチルブロモネオペンチル）ホスフェートが好ましい。又、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。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。リン系難燃剤の好ましい添加量としては、スチレン系樹脂１００重量部に対して０．１～２重量部である。

【００５５】

（１－５．安定剤）

本発明の一実施形態においては、必要に応じて樹脂、及び／又は、難燃剤の安定剤を使用することが出来る。特に限定されるものでは無いが、安定剤の具体的な例としては、（ｉ）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、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、及びフェノールノボラック型エポキシ樹脂のようなエポキシ化合物、（ｉｉ）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、又は、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エステルの混合物であり、原料の多価アルコールを少量含有することもある、多価アルコールエステル、（ｉｉｉ）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、ペンタエリトリトールテトラキス［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］、及びオクタデシル３－（３，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオナートのようなフェノール系安定剤、（ｉｖ）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）のようなホスファイト系安定剤、など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、好適に用いられる。

【００５６】

（１－６．熱線輻射抑制剤）

本発明の一実施形態に係るスチレン系樹脂押出発泡体は、断熱性向上のため、熱線輻射抑制剤としてグラファイトを含有する。本発明の一実施形態で使用するグラファイトは、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。これらの中でも、熱線輻射抑制効果が高い点から、主成分が鱗（片）状黒鉛のものを用いることが好ましい。グラファイトは、固定炭素分が８０％以上のものが好ましく、８５％以上のものがより好ましい。固定炭素分を上記範囲とすることで高い断熱性を有する発泡体が得られる。

【００５７】

グラファイトの平均粒子径は１５μｍ以下が好ましく、１０μｍ以下がより好ましい。平

均粒径を上記範囲とすることで、グラファイトの比表面積が大きくなり、熱線輻射との衝突確率が高くなるため、熱線輻射抑制効果が高くなる。前記平均粒径は、ＩＳＯ１３３２０：２００９，ＪＩＳ　Ｚ８８２５：２０１３に準拠したＭｉｅ理論に基づくレーザー回折散乱法により粒度分布を測定・解析し、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）を意味する。

【００５８】

本発明の一実施形態におけるグラファイトの含有量は、スチレン系樹脂１００重量部に対して１．０重量部以上５．０重量部以下であり、１．５重量部以上３．０重量部以下が好ましい。含有量が１．０重量部未満では、十分な熱線輻射抑制効果が得られない。含有量が５．０重量部超では、含有量相応の熱線輻射抑制効果が得られずコストメリットが無い。

【００５９】

前記熱線輻射抑制剤とは、近赤外または赤外領域の光を反射、散乱、及び吸収する特性を有する物質をいう。熱線輻射抑制剤を含有することにより、高い断熱性を有する発泡体となり得る。本発明で使用することができる熱線輻射抑制剤としては、グラファイトの他に、酸化チタン、硫酸バリウム、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、酸化アンチモンなどの白色系粒子を併用することができる。これらは、単独で使用しても良く、２種以上を併用しても良い。これらの中でも、線輻射抑制効果が大きい点から、酸化チタン又は硫酸バリウムが好ましく、酸化チタンがより好ましい。白色系粒子の平均粒径については、特に限定されるものではないが、効果的に赤外線を反射し、また樹脂への発色性を考慮すれば、例えば、酸化チタンでは０．１μｍ～１０μｍが好ましく、０．１５μｍ～５μｍがより好ましい。

【００６０】

本発明の一実施形態における白色系粒子の含有量としては、スチレン系樹脂１００重量部に対して、１．０重量部以上３．０重量部以下が好ましく、１．５重量部以上２．５重量部以下がより好ましい。白色系粒子は、グラファイトと比較して熱線輻射抑制効果が小さく、白色系粒子の含有量が１．０重量部未満では、上記白色系粒子を含有しても熱線輻射抑制効果は殆どない。白色系粒子の含有量が３．０重量部超では、含有量相応の熱線輻射抑制効果が得られない、一方で、発泡体の難燃性が悪化する傾向がある。

【００６１】

本発明の一実施形態における熱線輻射抑制剤の合計含有量は、スチレン系樹脂１００重量部に対して、１．０重量部以上６．０重量部以下が好ましく、２．０重量部以上５．０重量部以下がより好ましい。熱線輻射抑制剤の合計含有量が１．０重量部未満では、断熱性が得られがたく、一方、熱線輻射抑制剤のような固体添加剤の含有量が増すほど、造核点が増えるために発泡体の気泡が微細化したり、樹脂自体の伸びが悪化したりすることで、押出発泡体に美麗な表面を付与すること、及び押出発泡体の厚みを出すことが難しくなる傾向にあるが、熱線輻射抑制剤の合計含有量が６．０重量部超では、特に、押出発泡体に美麗な表面を付与すること、及び押出発泡体の厚みを出すこと、が劣る傾向があり、更に、押出安定性を損なう傾向、及び難燃性が損なわれる傾向がある。

【００６２】

（１－７．添加剤）

本発明の一実施形態においては、さらに、必要に応じて、本発明の一実施形態に係る効果を阻害しない範囲で、例えば、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、炭酸カルシウムなどの無機化合物、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸バリウム、流動パラフィン、オレフィン系ワックス、ステアリルアミド系化合物などの加工助剤、フェノール系抗酸化剤、リン系安定剤、窒素系安定剤、イオウ系安定剤、ベンゾトリアゾール類、ヒンダードアミン類などの耐光性安定剤、タルクなどの気泡径調整剤、前記以外の難燃剤、帯電防止剤、顔料などの着色剤、可塑剤などの添加剤がスチレン系樹脂に含有されてもよい。

【００６３】

スチレン系樹脂に各種添加剤を配合する方法、手順としては、例えば、スチレン系樹脂に

対して各種添加剤を添加してドライブレンドにより混合する方法、押出機の途中に設けた供給部より溶融したスチレン系樹脂に各種添加剤を添加する方法、あらかじめ押出機、ニーダー、バンバリーミキサー、ロールなどを用いてスチレン系樹脂へ高濃度の各種添加剤を含有させたマスターバッチを作製し、当該マスターバッチとスチレン系樹脂とをドライブレンドにより混合する方法、又は、スチレン系樹脂とは別の供給設備により各種添加剤を押出機に供給する方法、などが挙げられる。例えば、スチレン系樹脂に対して各種添加剤を添加して混合した後、押出機に供給して加熱溶融し、更に発泡剤を添加して混合する手順が挙げられるが、各種添加剤又は発泡剤をスチレン系樹脂に添加するタイミングや混練時間は特に限定されない。

【００６４】

（１－８．物性）

本発明の一実施形態に係るスチレン系樹脂押出発泡体の熱伝導率は特に限定はないが、例えば建築用断熱材、又は、保冷庫用若しくは保冷車用の断熱材として機能することを考慮した断熱性の観点から、平均温度２３℃で測定した製造１週間後の熱伝導率が０．０２８４Ｗ／ｍＫ以下であることが好ましく、０．０２４４Ｗ／ｍＫ以下であることがより好ましく、０．０２２４Ｗ／ｍＫ以下であることが特に好ましい。

【００６５】

本発明の一実施形態に係るスチレン系樹脂押出発泡体の見掛け密度は、例えば建築用断熱材、又は、保冷庫用若しくは保冷車用の断熱材として機能することを考慮した断熱性および、軽量性の観点から、２０ｋｇ／ｍ^{3}以上６０ｋｇ／ｍ^{3}以下であることが好ましく、より好ましくは２５ｋｇ／ｍ^{3}以上４０ｋｇ／ｍ^{3}以下である。

【００６６】

本発明の一実施形態に係るスチレン系樹脂押出発泡体の独立気泡率は、９０％以上が好ましく、９５％以上がより好ましい。独立気泡率が９０％未満の場合には、発泡剤が押出発泡体から早期に散逸し、断熱性が低下する。

【００６７】

本発明の一実施形態に係るスチレン系樹脂押出発泡体の厚み方向の平均気泡径は、０．０５ｍｍ以上０．５ｍｍ以下が好ましく、０．０５ｍｍ以上０．４ｍｍ以下がより好ましく、０．０５ｍｍ以上０．３ｍｍ以下が特に好ましい。一般に、平均気泡径が小さいほど、発泡体の気泡壁間距離が短くなるために、押出発泡の際に押出発泡体に形状付与する際の押出発泡体の気泡の可動域が狭く、変形が困難であり、押出発泡体に美麗な表面を付与すること、及び押出発泡体の厚みを出すことが難しくなる傾向にある。スチレン系樹脂押出発泡体の厚み方向の平均気泡径が０．０５ｍｍより小さいと、特に、押出発泡体に美麗な表面を付与すること、及び押出発泡体の厚みを出すことが難しくなる傾向が顕著なものとなる。一方、スチレン系樹脂押出発泡体の厚み方向の平均気泡径が０．５ｍｍ超えの場合、十分な断熱性が得られないおそれがある。

【００６８】

尚、本発明の一実施形態に係るスチレン系樹脂押出発泡体の平均気泡径は、マイクロスコープ［（株）ＫＥＹＥＮＣＥ製、ＤＩＧＩＴＡＬ　ＭＩＣＲＯＳＣＯＰＥ　ＶＨＸ－９００］を用いて、次に記載の通り評価した。

【００６９】

得られたスチレン系樹脂押出発泡体の幅方向中央部、及び幅方向の一端から逆端方向に１５０ｍｍの場所（幅方向両端について同じ場所）の計３箇所の厚み方向中央部の幅方向垂直断面を押出方向と幅方向から前記マイクロスコープにて観察し、１００倍の拡大写真を撮影した。前記拡大写真の厚み方向に任意に２ｍｍの直線を３本引き（各観察箇所、各観察方向につき３本。）、その直線に接する気泡の個数ａを測定した。測定した気泡の個数ａから、次式（１）により観察箇所毎の厚み方向の平均気泡径Ａを求めた。３箇所（各箇所２方向ずつ）の平均値をスチレン系樹脂押出発泡体の厚み方向の平均気泡径Ａ（平均値）とした。

【００７０】

観察箇所毎の厚み方向の平均気泡径Ａ（ｍｍ）＝２×３／気泡の個数ａ
・・・（１）。
【００７１】
得られたスチレン系樹脂押出発泡体の幅方向中央部、及び幅方向の一端から逆端方向に１５０ｍｍの場所（幅方向両端について同じ場所）の計３箇所の厚み方向中央部の押出方向垂直断面を幅方向から前記マイクロスコープにて観察し、１００倍の拡大写真を撮影した。前記拡大写真の押出方向に任意に２ｍｍの直線を３本引き（各観察箇所につき３本。）、その直線に接する気泡の個数ｂを測定した。測定した気泡の個数ｂから、次式（２）により観察箇所毎の押出方向の平均気泡径Ｂを求めた。３箇所の平均値をスチレン系樹脂押出発泡体の押出方向の平均気泡径Ｂ（平均値）とした。
【００７２】
観察箇所毎の押出方向の平均気泡径Ｂ（ｍｍ）＝２×３／気泡の個数ｂ
・・・（２）。
【００７３】
得られたスチレン系樹脂押出発泡体の幅方向中央部、及び幅方向の一端から逆端方向に１５０ｍｍの場所（幅方向両端について同じ場所）の計３箇所の厚み方向中央部の幅方向垂直断面を押出方向から前記マイクロスコープにて観察し、１００倍の拡大写真を撮影した。前記拡大写真の幅方向に任意に２ｍｍの直線を３本引き（各観察箇所につき３本。）、その直線に接する気泡の個数ｃを測定した。測定した気泡の個数ｃから、次式（３）により観察箇所毎の幅方向の平均気泡径Ｃを求めた。３箇所の平均値をスチレン系樹脂押出発泡体の幅方向の平均気泡径Ｃ（平均値）とした。
【００７４】
観察箇所毎の幅方向の平均気泡径Ｃ（ｍｍ）＝２×３／気泡の個数ｃ
・・・（３）。
【００７５】
本発明の一実施形態に係るスチレン系樹脂押出発泡体の気泡変形率は、０．７以上２．０以下が好ましく、０．８以上１．５以下がより好ましく、０．８以上１．２以下が更に好ましい。気泡変形率が０．７よりも小さい場合、圧縮強度が低くなり、押出発泡体において、用途に適した強度を確保できないおそれがある。また、気泡が球状に戻ろうとするため、押出発泡体の寸法（形状）維持性に劣る傾向がある。一方、気泡変形率が２．０超えの場合、押出発泡体の厚み方向における気泡数が少なくなるため、気泡形状による断熱性向上効果が小さくなる。
【００７６】
尚、本発明の一実施形態に係るスチレン系樹脂押出発泡体の気泡変形率は、前記した平均気泡径から、次式（４）により求めることができる。
【００７７】
気泡変形率（単位なし）＝Ａ（平均値）／｛〔Ｂ（平均値）＋Ｃ（平均値）〕／２｝・・・（４）。
【００７８】
本発明の一実施形態に係るスチレン系樹脂押出発泡体における厚みは、例えば建築用断熱材、又は保冷庫用若しくは保冷車用の断熱材として機能することを考慮した断熱性、曲げ強度及び圧縮強度の観点から、１０ｍｍ以上１５０ｍｍ以下であることが好ましく、より好ましくは２０ｍｍ以上１３０ｍｍ以下であり、特に好ましくは３０ｍｍ以上１２０ｍｍ以下である。
【００７９】
尚、スチレン系樹脂押出発泡体では、本発明の実施例、及び比較例に記載したように、押出発泡成形して形状を付与した後に、厚み方向と垂直な平面の両表面を厚み方向に片側５ｍｍ程度の深さでカットして製品厚みとする場合があるが、別途記載がない限り、本発明の一実施形態に係るスチレン系樹脂押出発泡体における厚みとは押出発泡成形して形状を付与したままのカットしていない厚みのことである。

【００８０】
本発明の一実施形態に係るスチレン系樹脂押出発泡体の形状は、例えば建築用断熱材、又は保冷庫用若しくは保冷車用の断熱材として好適に使用するために、押出方向、幅方向、厚み方向のいずれの方向にも波打ちがなく板状である必要がある。前記したように、例えばハイドロクロロフルオロオレフィンを用いた場合、熱線輻射抑制剤を使用した場合、又は、スチレン系押出発泡体として平均気泡系が微細化した場合などには、樹脂自体の伸びが悪化したり、押出発泡して形状付与する際の押出発泡体の気泡の可動域が狭く、変形が困難であったりすることによって、押出発泡成形して前記厚みへの調整を試みた際に形状付与できず、押出発泡体の押出方向、幅方向、厚み方向のいずれか一方向以上が波打ちしており板状とならない場合がある。

【００８１】
本発明の一実施形態に係るスチレン系樹脂押出発泡体の表面性は、製造時の安定性を担保するため、及び厚み方向と垂直な平面の両表面を残したまま製品として使用する場合には特に重要となるため、フローマーク、クラック、ムシれなどがなく、美麗である必要がある。前記したように、例えばハイドロクロロフルオロオレフィンを用いた場合、熱線輻射抑制剤を使用した場合、又は、スチレン系押出発泡体として平均気泡系が微細化した場合などには、樹脂自体の伸びが悪化したり、押出発泡して形状付与する際の押出発泡体の気泡の可動域が狭く、変形が困難であったりすることによって、押出発泡体の表面にフローマーク、クラック、ムシれなどが発生し、表面性を損なう場合がある。フローマークとは、樹脂溶融物の流れ痕で、樹脂自体が硬く伸びが悪い場合などに、厚み方向と垂直な平面の両表面に発生する。クラックとは、押出発泡体に無理な力が加わった場合などに生じるひび割れのことで、特に押出発泡体の厚みが出にくい状態で無理に成形して厚みを出そうとした場合などに生じ易い。厚み方向と垂直な平面の両表面に発生することもあるし、幅方向の端（側部）に発生することもある。ひどい場合にはクラックが起点となり、連続的に製造されている押出発泡体が千切れる場合がある。また、ムシれとは、発泡された樹脂溶融物の一部が固化し過ぎるなどして成形金型に引っ掛かり、捲り上がることで、厚み方向と垂直な平面の両表面や幅方向の端（側部）に局所的、又は全域的に発生することがある。

【００８２】
かくして、本発明の一実施形態により、優れた断熱性及び難燃性を有し、更に、外観美麗で、且つ、使用に適した十分な厚みのスチレン系樹脂押出発泡体を容易に得ることができる。

【００８３】
〔２．スチレン系樹脂押出発泡体の製造方法〕
本発明の一実施形態に係るスチレン系樹脂押出発泡体の製造方法は、前記した〔１．スチレン系樹脂押出発泡体〕に記載のスチレン系樹脂押出発泡体を製造するために用いられる製造方法である。本発明の一実施形態に係るスチレン系樹脂押出発泡体の製造方法で使用される構成のうち、〔１．スチレン系樹脂押出発泡体〕にて既に説明した構成については、ここではその説明を省略する。

【００８４】
本発明の一実施形態に係るスチレン系樹脂押出発泡体の製造方法としては、スチレン系樹脂、ポリエチレングリコール、多価アルコール脂肪酸エステル、及び、必要に応じて、難燃剤、安定剤、熱線輻射抑制剤、又はその他の添加剤等を押出機等の加熱溶融部に供給する。このとき、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することができる。そして、スチレン系樹脂、ポリエチレングリコール、多価アルコール脂肪酸エステル、発泡剤、及びその他の添加剤の混合物を流動ゲル（言い換えれば、樹脂溶融物である）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。

【００８５】
前記加熱溶融部における加熱温度は、使用されるスチレン系樹脂が溶融する温度以上であ

ればよいが、添加剤などの影響による樹脂の分子劣化ができる限り抑制される温度、例えば１５０℃～２６０℃程度が好ましい。加熱溶融部における溶融混練時間は、単位時間当たりのスチレン系樹脂の押出量、及び／又は、加熱溶融部として用い、且つ、溶融混練部として用いられる押出機の種類により異なるので一義的に規定することはできず、スチレン系樹脂と発泡剤及び添加剤とが均一に分散混合されるに要する時間として適宜設定される。

【００８６】

溶融混練部としては、例えばスクリュー型の押出機などが挙げられるが、通常の押出発泡に用いられるものであれば特に制限されない。

【００８７】

本発明の一実施形態に係る発泡成形方法は、例えば、押出成形用に使用される開口部が直線のスリット形状を有するスリットダイを通じて、高圧領域から低圧領域へ開放して得られた押出発泡体を、スリットダイと密着又は接して設置された成形金型、及び該成形金型の下流側に隣接して設置された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方法が用いられる。成形金型の流動面形状調整および金型温度調整によって、所望の発泡体の断面形状、発泡体の表面性、発泡体品質が得られる。

【００８８】

本発明は上述した各実施形態に限定されるものではなく、請求項に示した範囲で種々の変更が可能であり、異なる実施形態にそれぞれ開示された技術的手段を適宜組み合わせて得られる実施形態についても本発明の技術的範囲に含まれる。更に、各実施形態にそれぞれ開示された技術的手段を組み合わせることにより、新しい技術的特徴を形成することができる。

【実施例】

【００８９】

以下、本発明の実施例について説明する。なお、本発明が以下の実施例に限定されないことは勿論である。

【００９０】

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。

【００９１】

○基材樹脂

・スチレン系樹脂Ａ　［ＰＳジャパン（株）製、Ｇ９４０１；ＭＦＲ２．２ｇ／１０分］

・スチレン系樹脂Ｂ　［ＰＳジャパン（株）製、６８０；ＭＦＲ７．０ｇ／１０分］。

【００９２】

○熱線輻射抑制剤

・グラファイト　［（株）丸豊鋳材製作所製、Ｍ－８８５；鱗（片）状黒鉛、平均粒径５．５μｍ、固定炭素分８９％］

・酸化チタン　［堺化学工業（株）製、Ｒ－７Ｅ；平均粒径０．２３μｍ］。

【００９３】

○難燃剤

・テトラブロモビスフェノールＡ－ビス（２，３－ジブロモ－２－メチルプロピル）エーテル、及びテトラブロモビスフェノールＡ－ビス（２，３－ジブロモプロピル）エーテルの混合臭素系難燃剤［第一工業製薬（株）製、ＧＲ－１２５Ｐ］

・臭素化スチレン－ブタジエンブロックポリマー［ケムチュラ製、ＥＭＥＲＡＬＤ　ＩＮＮＯＶＡＴＩＯＮ　＃３０００］。

【００９４】

○難燃助剤

・トリフェニルホスフィンオキシド［住友商事ケミカル］。

【００９５】

○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、Ｃ

ＣＰＩＢ］。
【００９６】
○安定剤
・ビスフェノール－Ａ－グリシジルエーテル　［（株）ＡＤＥＫＡ製、ＥＰ－１３］。
・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製、ＥＣＮ－１２８０］
・ジペンタエリスリトール－アジピン酸反応混合物　［味の素ファインテクノ（株）製、プレンライザーＳＴ２１０］
・ペンタエリトリトールテトラキス［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］［ケムチュラ製、ＡＮＯＸ２０］
・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　［ケムチュラ製、Ｕｌｔｒａｎｏｘ６２６］
・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　［Ｓｏｎｇｗｏｎ　Ｊａｐａｎ（株）製、ソンノックス２４５０ＦＦ］。
【００９７】
○その他添加剤
・タルク　［林化成（株）製、タルカンパウダーＰＫ－Ｚ］
・ステアリン酸カルシウム　［堺化学工業（株）製、ＳＣ－Ｐ］
・ベントナイト　［（株）ホージュン製、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ＢＳ－３０４Ｆ］
・エチレンビスステアリン酸アミド　［日油（株）製、アルフローＨ－５０Ｓ］。
○成形性改善剤
・ＰＥＧ　Ａ　［和光純薬工業（株）製、ポリエチレングリコール１,０００；平均分子量１０００、凝固点３０～４０℃］
・ＰＥＧ　Ｂ　［第一工業製薬（株）製、ＰＥＧ　６０００；平均分子量７４００～９０００、凝固点５６～６１℃］
・ＰＥＧ　Ｃ　［和光純薬工業（株）製、ポリエチレングリコール２０，０００；平均分子量１５０００～２５０００、凝固点５６～６３℃］。
・ステアリン酸モノグリセリド　［理研ビタミン（株）製、リケマールＳ－１００Ｐ、融点６７℃］
・ステアリン酸ジグリセリド　［理研ビタミン（株）製、ポエムＤＳ－１００Ａ、融点５５℃］
・ステアリン酸テトラグリセリド　［理研ビタミン（株）製、ポエムＪ－４０８１Ｖ、融点６９℃］。
【００９８】
○発泡剤
・ＨＣＦＯ－１２３３ｚｄ　［ハネウェルジャパン（株）製］
・ジメチルエーテル　［岩谷産業（株）製］
・イソブタン　［三井化学（株）製］
・塩化エチル　［日本特殊化学工業（株）製］
・水　［大阪府摂津市水道水］。
【００９９】
実施例および比較例について、以下の手法に従ってスチレン系樹脂押出発泡体の厚み（カット前）、押出発泡体中のスチレン系樹脂１ｋｇあたりのＨＣＦＯ－１２３３ｚｄ残存量、見掛け密度、独立気泡率、平均気泡径、気泡変形率、熱伝導率、ＪＩＳ燃焼性、発泡体外観を評価した。
【０１００】
（１）スチレン系樹脂押出発泡体の厚み（カット前）
ノギス[（株）ミツトヨ製、Ｍ型標準ノギスＮ３０]を用いて、幅方向中央部、及び幅方向

の一端から逆端方向に１５０ｍｍの場所（幅方向両端について同じ場所）の厚み、計３点を測定した。３点の平均値をスチレン系樹脂押出発泡体の厚みとした。

【０１０１】

（２）押出発泡体中のスチレン系樹脂１ｋｇあたりのＨＣＦＯ－１２３３ｚｄ残存量

得られたスチレン系樹脂押出発泡体をＪＩＳ　Ｋ　７１００に規定された標準温度状態３級（２３℃±５℃）、及び標準湿度状態３級（５０＋２０、－１０％Ｒ．Ｈ．）の条件下に静置し、製造から７日後のＨＣＦＯ－１２３３ｚｄ残存量を以下の設備、手順にて評価した。

ａ）使用機器；ガスクロマトグラフ　ＧＣ－２０１４　[（株）島津製作所製]

ｂ）使用カラム；Ｇ－Ｃｏｌｕｍｎ　Ｇ－９５０　２５ＵＭ　[化学物質評価研究機構製]

ｃ）測定条件；

・注入口温度：６５℃

・カラム温度：８０℃

・検出器温度：１００℃

・キャリーガス：高純度ヘリウム

・キャリーガス流量：３０ｍＬ／分

・検出器：ＴＣＤ

・電流：１２０ｍＡ

約１３０ｃｃの密閉可能なガラス容器（以下、「密閉容器」と言う）に、発泡体から切り出した見掛け密度により異なるが約１．２ｇの試験片を入れ、真空ポンプにより密閉容器内の空気抜きを行った。その後、密閉容器を１７０℃で１０分間加熱し、発泡体中の発泡剤を密閉容器内に取り出した。密閉容器が常温に戻った後、密閉容器内にヘリウムを導入して大気圧に戻した後、マイクロシリンジにより４０μＬのＨＣＦＯ－１２３３ｚｄを含む混合気体を取り出し、上記ａ）～ｃ）の使用機器、測定条件にて評価した。

【０１０２】

（３）見掛け密度（ｋｇ／ｍ^3）

得られたスチレン系樹脂押出発泡体の重量を測定すると共に、長さ寸法、幅寸法、厚み寸法を測定した。

【０１０３】

測定された重量および各寸法から、以下の式（５）に基づいて発泡体密度を求め、単位をｋｇ／ｍ^{3}に換算した。

見掛け密度（ｇ／ｃｍ^3）＝発泡体重量（ｇ）／発泡体体積（ｃｍ^3）・・・（５）

（４）独立気泡率

得られたスチレン系樹脂押出発泡体の幅方向中央部、及び幅方向の一端から逆端方向に１５０ｍｍの場所（幅方向両端について同じ場所）の計３箇所から厚さ４０ｍｍ×長さ（押出方向）２５ｍｍ×幅２５ｍｍに切り出した試験片を用い、ＡＳＴＭ－Ｄ２８５６－７０の手順Ｃに従って測定し、以下の計算式（６）にて各試験片の独立気泡率を求め、３箇所の平均値をスチレン系樹脂押出発泡体の独立気泡率とした。

独立気泡率（％）＝（Ｖ１－Ｗ／ρ）×１００／（Ｖ２－Ｗ／ρ）・・・（６）

ここで、Ｖ１（ｃｍ^3）は空気比較式比重計［東京サイエンス（株）製、空気比較式比重計、型式１０００型］を用いて測定した試験片の真の体積（独立気泡でない部分の容積が除かれる。）である。Ｖ２（ｃｍ^3）は、ノギス[（株）ミツトヨ製、Ｍ型標準ノギスＮ３０]を用いて測定した試験片の外側寸法より算出した見掛けの体積である。Ｗ（ｇ）は試験片の全重量である。また、ρ（ｇ／ｃｍ^3）は押出し発泡体を構成するスチレン系樹脂の密度であり、１．０５（ｇ／ｃｍ^3）とした。

【０１０４】

（５）厚み方向の平均気泡径と気泡変形率

得られたスチレン系樹脂押出発泡体について、前述の通り評価した。

【０１０５】

（６）熱伝導率

ＪＩＳ　Ａ　９５２１に準じて、厚さ製品厚み×長さ（押出方向）３００mm×幅３００mmに切り出した試験片を用い、熱伝導率測定装置［英弘精機（株）、ＨＣ－０７４］にて平均温度２３℃での熱伝導率を測定した。測定は、スチレン系樹脂押出発泡体の製造後、前記寸法の試験片に切削し、ＪＩＳ　Ｋ　７１００に規定された標準温度状態３級（２３℃±５℃）、及び標準湿度状態３級（５０＋２０、－１０％Ｒ．Ｈ．）の条件下に静置し、製造から１週間後に行った。

【０１０６】

（７）ＪＩＳ燃焼性

ＪＩＳ　Ａ　９５２１に準じて、厚さ１０mm×長さ２００mm×幅２５mmの試験片を用い、以下の基準で評価した。測定は、スチレン系樹脂押出発泡体の製造後、前記寸法の試験片に切削し、ＪＩＳ　Ｋ　７１００に規定された標準温度状態３級（２３℃±５℃）、及び標準湿度状態３級（５０＋２０、－１０％Ｒ．Ｈ．）の条件下に静置し、製造から１週間後に行った。

○：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。

【０１０７】

（８）発泡体外観

以下（８）－１、（８）－２に記載する、形状、表面性の評価結果から、下記の評価基準によって判定した。

合格：形状、及び表面性の評価結果が両方○である。

不合格：形状、及び表面性の評価結果の少なくとも一方が△、又は×である。

【０１０８】

（８）－１．形状

成形ロール以降カット以前の押出発泡体を目視し、下記の評価基準によって評価した。

○：押出発泡体の押出方向、幅方向、厚み方向のいずれの方向にも波打ちがなく板状である。

×：押出発泡体の押出方向、幅方向、厚み方向のいずれか一方向以上が波打ちしており板状でない。

【０１０９】

（８）－２．表面性

カット以前、及びカット以後の押出発泡体を目視し、下記の評価基準によって評価した。尚、表面とは厚み方向と垂直な面を指し、カット以後とはスチレン系樹脂押出発泡体の厚み（３点平均値）を基準として、厚み方向に片側５mmの深さで両表面をカットした状態を指す。

○：フローマーク、クラック、ムシれなどの表面異常がなく、美麗な表面である。

△：フローマーク、クラック、ムシれなどの表面異常があるが、カット以後の表面にはそれらの痕が残らない。

×：フローマーク、クラック、ムシれなどの表面異常があり、カット以後の表面にもそれらの痕が残る。

【０１１０】

実施例および比較例について、グラファイト、酸化チタンは以下の手法に従って作製したマスターバッチにより添加した。

【０１１１】

［グラファイトマスターバッチＡの作製］

バンバリーミキサーに、基材樹脂であるスチレン系樹脂Ａ［ＰＳジャパン（株）製、Ｇ９４０１］１００重量部、並びに、スチレン系樹脂Ａ１００重量部に対して、グラファイト［（株）丸豊鋳材製作所製、Ｍ－８８５］１０２重量部、及びエチレンビスステアリン酸アミド［日油（株）製、アルフローＨ－５０Ｓ］２．０重量部を投入して、５ｋｇｆ／ｃｍ^{2}の荷重をかけた状態で加熱冷却を行わずに２０分間溶融混練した。この際、樹脂温度

を測定したところ１９０℃であった。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量２５０ｋｇ／ｈｒで押し出されたストランド状の樹脂を３０℃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。

【０１１２】

［グラファイトマスターバッチＢの作製］

バンバリーミキサーに、基材樹脂であるスチレン系樹脂Ｂ［ＰＳジャパン（株）製、６８０］１００重量部、並びに、スチレン系樹脂Ｂ１００重量部に対して、グラファイト［（株）丸豊鋳材製作所製、Ｍ－８８５］１０２重量部、及びエチレンビスステアリン酸アミド［日油（株）製、アルフローＨ－５０Ｓ］２．０重量部を投入して、５ｋｇｆ／ｃｍ^{2}の荷重をかけた状態で加熱冷却を行わずに２０分間溶融混練した。この際、樹脂温度を測定したところ１８０℃であった。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量２５０ｋｇ／ｈｒで押し出されたストランド状の樹脂を３０℃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。

【０１１３】

［酸化チタンマスターバッチＡの作製］

バンバリーミキサーに、基材樹脂であるスチレン系樹脂Ａ［ＰＳジャパン（株）製、Ｇ９４０１］１００重量部、並びに、スチレン系樹脂Ａ１００重量部に対して、酸化チタン［堺化学工業（株）製、Ｒ－７Ｅ］１５４重量部、及びエチレンビスステアリン酸アミド［日油（株）製、アルフローＨ－５０Ｓ］２．６重量部を投入して、５ｋｇｆ／ｃｍ^{2}の荷重をかけた状態で加熱冷却を行わずに２０分間溶融混練した。この際、樹脂温度を測定したところ１９０℃であった。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量２５０ｋｇ／ｈｒで押し出されたストランド状の樹脂を３０℃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。

【０１１４】

［酸化チタンマスターバッチＢの作製］

バンバリーミキサーに、基材樹脂であるスチレン系樹脂Ｂ［ＰＳジャパン（株）製、６８０］１００重量部、並びに、スチレン系樹脂Ｂ１００重量部に対して、酸化チタン［堺化学工業（株）製、Ｒ－７Ｅ］１５４重量部、及びエチレンビスステアリン酸アミド［日油（株）製、アルフローＨ－５０Ｓ］２．６重量部を投入して、５ｋｇｆ／ｃｍ^{2}の荷重をかけた状態で加熱冷却を行わずに２０分間溶融混練した。この際、樹脂温度を測定したところ１８０℃であった。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量２５０ｋｇ／ｈｒで押し出されたストランド状の樹脂を３０℃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。

【０１１５】

（実施例１）

［樹脂混合物の作製］

基材樹脂であるスチレン系樹脂Ａ［ＰＳジャパン（株）製、Ｇ９４０１］１００重量部、並びに、スチレン系樹脂Ａ１００重量部に対して、難燃剤としてテトラブロモビスフェノールＡ－ビス（２、３－ジブロモ－２－メチルプロピル）エーテルと、及びテトラブロモビスフェノールＡ－ビス（２、３－ジブロモプロピル）エーテルとの混合臭素系難燃剤［第一工業製薬（株）製、ＧＲ－１２５Ｐ］３．０重量部、難燃剤助剤としてトリフェニルホスフィンオキシド［住友商事ケミカル]１．０重量部、気泡径調整剤としてタルク［林化成（株）製、タルカンパウダーＰＫ－Ｚ］３．０重量部、安定剤としてビスフェノール－Ａ－グリシジルエーテル［（株）ＡＤＥＫＡ製、ＥＰ－１３］０．２０重量部、トリエチレングリコール－ビス－３－（３－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシ－５－メチルフェニル）プロピオネート［Ｓｏｎｇｗｏｎ　Ｊａｐａｎ（株）製、ソンノックス２４５０ＦＦ］０．２０重量部、ジペンタエリスリトール－アジピン酸反応混合物[味の素ファインテクノ製、プレンライザーＳＴ２１０]０．１０重量部、滑剤としてステアリン酸カルシウム［堺化学工業（株）製、ＳＣ－Ｐ］０．２０重量部、吸水媒体としてベントナイト［（株）ホージュン製、ベンゲルブライト１１Ｋ］０．４０重量部、及び、シリカ［エボニックデグサ

ジャパン（株）製、カープレックスＢＳ－３０４Ｆ］０．４０重量部をドライブレンドした。

【０１１６】

［押出発泡体の作製］

得られた樹脂混合物、口径１５０ｍｍの単軸押出機（第一押出機）、口径２００ｍｍの単軸押出機（第二押出機）、及び冷却機を直列に連結した押出機へ、約９５０ｋｇ／ｈｒで供給した。

【０１１７】

第一押出機に供給した樹脂混合物を、樹脂温度２４０℃に加熱して溶融ないし可塑化、混練し、発泡剤（基材樹脂１００重量部に対して、ＨＣＦＯ－１２３３ｚｄ２．５重量部、イソブタン１．５重量部、ジメチルエーテル２．５重量部、及び水０．９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１２１℃に冷却し、冷却機先端に設けた厚さ６ｍｍ×幅４００ｍｍの長方形断面の口金（スリットダイ）より、発泡圧力３．０ＭＰａにて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、厚み６０ｍｍ×幅１０００ｍｍである断面形状の押出発泡板を得、カッターにて厚み５０ｍｍ×幅９１０ｍｍ×長さ１８２０ｍｍにカットした。得られた発泡体の評価結果を表１に示す。

【０１１８】

（実施例２～２０）

表１に示すように、各種配合の種類、添加量、及び／又は製造条件を変更した以外は、実施例１と同様の操作により、押出発泡体を得た。得られた押出発泡体の物性を表１に示す。尚、グラファイト、酸化チタンは、前記したようにあらかじめスチレン系樹脂のマスターバッチの形態として、樹脂混合物の作製時に投入した。マスターバッチを使用した場合、基材樹脂はマスターバッチ中に含まれる基材樹脂と合計して１００重量部とした。

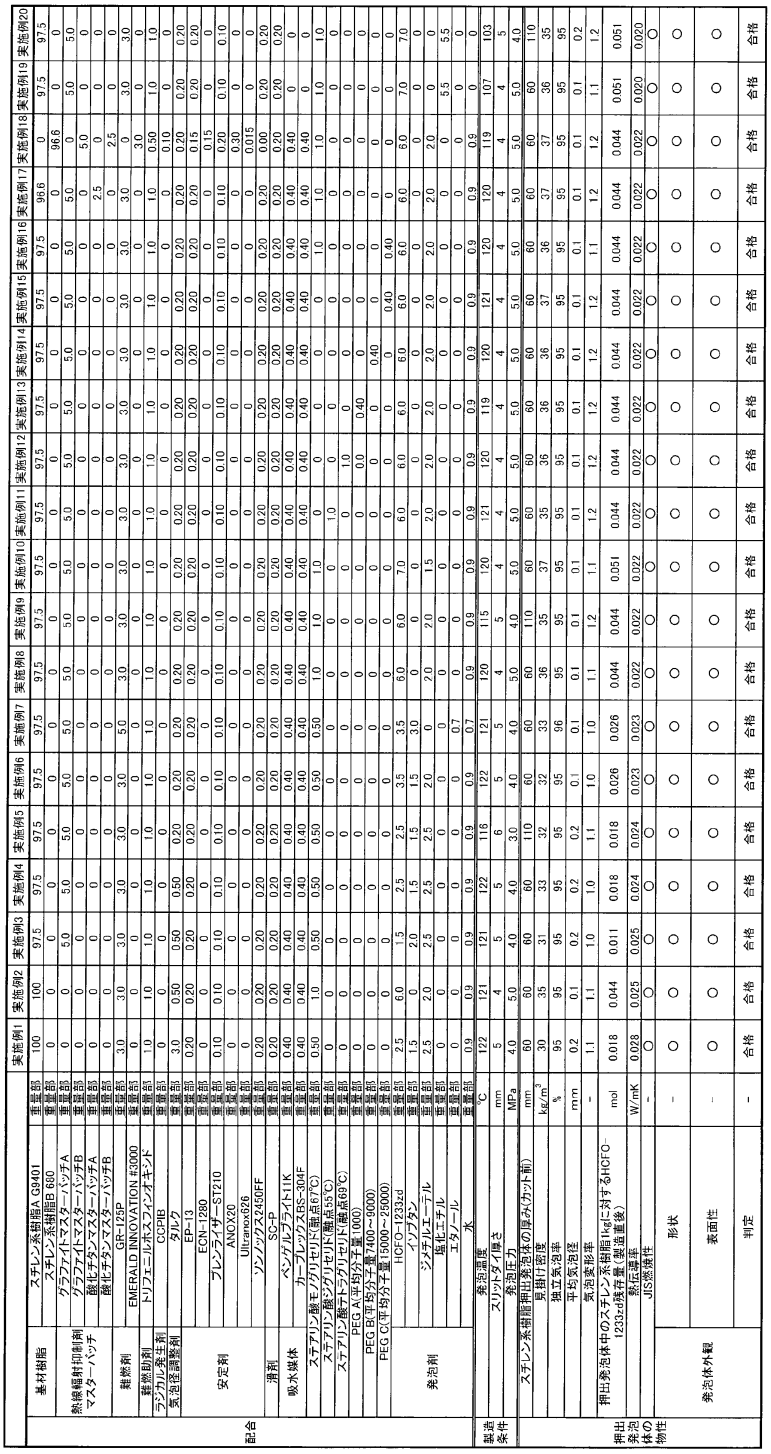
【０１１９】

（比較例１～６）

表２に示すように、各種配合の種類、添加量、及び／又は製造条件を変更した以外は、実施例１と同様の操作により、押出発泡体を得た。得られた押出発泡体の物性を表２に示す。尚、グラファイト、酸化チタンは、前記したようにあらかじめスチレン系樹脂のマスターバッチの形態として、樹脂混合物の作製時に投入した。マスターバッチを使用した場合、基材樹脂はマスターバッチ中に含まれる基材樹脂と合計して１００重量部とした。

【０１２０】

【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	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20
配合	基材樹脂	スチレン系樹脂A G9401	重量部	100	100	97.5	97.5	97.5	97.5	97.5	97.5	97.5	97.5	97.5	97.5	97.5	97.5	97.5	96.6	0	96.6	97.5	97.5
		スチレン系樹脂B 680	重量部	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	熱線輻射抑制剤マスターバッチ	グラファイトマスターバッチA	重量部	0	0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	0	5.0	5.0	5.0
		グラファイトマスターバッチB	重量部	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		酸化チタンマスターバッチA	重量部	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2.5	0	5.0	0	0
		酸化チタンマスターバッチB	重量部	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2.5	0	0	0
	難燃剤	GR-125P	重量部	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	5.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
		EMERALD INNOVATION #3000	重量部	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	難燃助剤	トリフェニルホスフィンオキシド	重量部	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0.50	1.0	1.0
	テルペン系化合物	CGPHB	重量部	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.10	0	0
	気泡径調整剤	タルク	重量部	3.0	0.50	0.50	0.50	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
	安定剤	EP-13	重量部	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.15	0.20	0.20
		EON-1280	重量部	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.15	0	0
		ブレンライザーST210	重量部	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.20	0.10	0.10
		ANOX20	重量部	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.30	0	0
		Ultranox626	重量部	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.015	0	0
	滑剤	ソンノックス2450FF	重量部	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.00	0.20	0.20
		SC-P	重量部	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
	吸水媒体	ベンケルプライトI11K	重量部	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40
		カープレックスBS-304F	重量部	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40
	ステアリン酸モノグリセリド(融点67℃)		重量部	0.50	1.0	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	1.0	1.0	1.0	0	0	0	0	0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	ステアリン酸ジグリセリド(融点55℃)		重量部	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1.0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	ステアリン酸トリグリセリド(融点69℃)		重量部	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1.0	0	0	0	0	0	0	0	0
		PEG A(平均分子量1000)	重量部	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.40	0	0	0	0	0	0	0
		PEG B(平均分子量7400～9000)	重量部	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.40	0	0	0	0	0	0
		PEG C(平均分子量15000～26000)	重量部	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.40	0	0	0	0	0
	発泡剤	HCFO-1233zd	重量部	2.5	6.0	1.5	2.5	2.5	3.5	3.5	6.0	6.0	7.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	7.0	7.0
		イソブタン	重量部	1.5	0	2.0	1.5	1.5	1.5	3.0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		ジメチルエーテル	重量部	2.5	2.0	2.5	2.5	2.5	2.0	0	2.0	2.0	1.5	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	0	0
		塩化エチル	重量部	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	5.5	5.5
		エタノール	重量部	0	0	0	0	0	0	0.7	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		水	重量部	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.7	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0
製造条件		発泡温度	℃	122	121	121	122	118	122	121	120	115	120	121	120	119	120	121	120	120	119	107	103
		スリットダイ厚さ	mm	5	4	5	5	6	5	5	4	5	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	5
		発泡圧力	MPa	4.0	5.0	4.0	4.0	3.0	4.0	4.0	5.0	4.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	4.0
押出発泡体の物性	スチレン系樹脂押出発泡体の厚み(カット前)		mm	60	60	60	60	110	60	60	60	110	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	110
	見掛け密度		kg/m³	30	35	31	33	32	32	33	36	35	37	35	35	36	36	37	36	37	37	36	35
	独立気泡率		%	95	95	95	95	95	95	96	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95
	平均気泡径		mm	0.2	0.1	0.2	0.2	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2
	気泡素形率		-	1.1	1.1	1.0	1.0	1.1	1.0	1.0	1.1	1.2	1.1	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.1	1.2	1.2	1.1	1.2
	押出発泡体中のスチレン系樹脂1kgに対するHCFO-1233zdの残存量(製造直後)		mol	0.018	0.044	0.011	0.018	0.018	0.026	0.026	0.044	0.044	0.051	0.044	0.044	0.044	0.044	0.044	0.044	0.044	0.044	0.051	0.051
	熱伝導率		W/mK	0.028	0.025	0.025	0.024	0.024	0.023	0.023	0.022	0.022	0.022	0.022	0.022	0.022	0.022	0.022	0.022	0.022	0.022	0.020	0.020
	JIS燃焼性		-	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
発泡体外観	形状		-	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	表面性		-	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	判定		-	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格

【０１２１】

【表２】

				比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
配合	基材樹脂	スチレン系樹脂A G9401	重量部	100	97.5	97.5	97.5	97.5	97.5
		スチレン系樹脂B 680	重量部	0	0	0	0	0	0
	熱線輻射抑制剤マスターバッチ	グラファイトマスターバッチA	重量部	0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
		グラファイトマスターバッチB	重量部	0	0	0	0	0	0
		酸化チタンマスターバッチA	重量部	0	0	0	0	0	0
		酸化チタンマスターバッチB	重量部	0	0	0	0	0	0
	難燃剤	GR-125P	重量部	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
		EMERALD INNOVATION #3000	重量部	0	0	0	0	0	0
	難燃助剤	トリフェニルホスフィンオキシド	重量部	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	ラジカル発生剤	CCPIB	重量部	0	0	0	0	0	0
	気泡径調整剤	タルク	重量部	0.50	0.50	0.20	0.20	0.20	0.20
	安定剤	EP-13	重量部	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
		ECN-1280	重量部	0	0	0	0	0	0
		ブレンライザーST210	重量部	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
		ANOX20	重量部	0	0	0	0	0	0
		Ultranox626	重量部	0	0	0	0	0	0
		ソンノックス2450FF	重量部	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
	滑剤	SC-P	重量部	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
	吸水媒体	ベンゲルブライト11K	重量部	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40
		カープレックスBS-304F	重量部	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40
	ステアリン酸モノグリセリド(融点67℃)		重量部	0	0	0	0.02	10.0	0
	ステアリン酸ジグリセリド(融点55℃)		重量部	0	0	0	0	0	0
	ステアリン酸テトラグリセリド(融点69℃)		重量部	0	0	0	0	0	0
	PEG A(平均分子量1000)		重量部	0	0	0	0	0	0
	PEG B(平均分子量7400～9000)		重量部	0	0	0	0.02	0	10.0
	PEG C(平均分子量15000～25000)		重量部	0	0	0	0	0	0
	発泡剤	HCFO-1233zd	重量部	6.0	2.5	6.0	6.0	6.0	6.0
		イソブタン	重量部	0	1.5	0	0	0	0
		ジメチルエーテル	重量部	2.0	2.5	2.0	2.0	2.0	2.0
		塩化エチル	重量部	0	0	0	0	0	0
		エタノール	重量部	0	0	0	0	0	0
		水	重量部	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
製造条件	発泡温度		℃	116	120	119	119	116	116
	スリットダイ厚さ		mm	6	5	4	4	4	4
	発泡圧力		MPa	3.0	4.0	5.0	5.0	2.5	2.5
押出発泡体の物性	スチレン系樹脂押出発泡体の厚み(カット前)		mm	60	60	30	40	押出安定性、発泡安定性悪く、採取できず	押出安定性、発泡安定性悪く、採取できず
	見掛け密度		kg/m^3	30	32	−	−		
	独立気泡率		%	95	95	−	−		
	平均気泡径		mm	0.2	0.1	0.1	0.1		
	気泡変形率		−	1.1	1.1	−	−		
	押出発泡体中のスチレン系樹脂1kgに対するHFO-1234ze残存量(製造直後)		mol	0.05	0.021	0.050	0.050		
	熱伝導率		W/mK	0.025	0.024	−	−		
	JIS燃焼性		−	○	○	−	−		
	発泡体外観	形状	−	○	○	× 波打ち	× 波打ち		
		表面性	−	△ クラック フローマーク	△ クラック フローマーク	× クラック ムシれ	× クラック ムシれ		
		判定	−	不合格	不合格	不合格	不合格		

【０１２２】
実施例２と比較例１を比較して明らかなように、熱線輻射抑制剤を使用しない場合でも、多価アルコール脂肪酸エステルを使用することで、押出発泡体の表面性が良化する。
【０１２３】
一方、比較例１～４からわかるように、熱線輻射抑制剤の使用やハイドロクロロフルオロオレフィンの使用量の増加により、押出発泡体の表面性、厚み出し性が悪化する。実施例４と比較例２、実施例８、１１～１５と比較例３を比較して明らかなように、ポリエチレングリコール、又は、多価アルコール脂肪酸エステルを使用することで、押出発泡体の表面性、厚み出し性が改善することができる。
【０１２４】
また、比較例４～６からわかるように、ポリエチレングリコール、又は、多価アルコール脂肪酸エステルの使用量が特定の範囲より少ないと、表面性、厚み出し改善効果は見られない。反対に、ポリエチレングリコール、又は、多価アルコール脂肪酸エステルの使用量が特定の範囲を超えると、発泡安定性や成形安定性が悪化する。
【０１２５】
総じて、実施例１～２０からわかるように、ポリエチレングリコール、及び、多価アルコール脂肪酸エステルを特定の範囲で使用することで、熱伝導率が０．０２８Ｗ／ｍＫ以下と優れた断熱性を有し、更に、表面が美麗で、且つ、使用に適した十分な厚みのスチレン系樹脂押出発泡体を容易に得られることがわかる。
【産業上の利用可能性】

【０１２６】
本発明は、優れた断熱性及び難燃性を有し、更に、表面が美麗で、且つ、使用に適した十分な厚みを有しているスチレン系樹脂押出発泡体であるため、当該スチレン系樹脂押出発泡体を、住宅、又は構造物の断熱材として好適に用いることができる。

フロントページの続き

大阪府摂津市鳥飼西５－１－１　株式会社カネカ　大阪工場内
審査官　磯部　洋一郎

(56)参考文献
特開２０１３－０８２８０５（ＪＰ，Ａ）
特開２０１５－２２９７７１（ＪＰ，Ａ）
特開２０１５－０３６４０４（ＪＰ，Ａ）
特開２０１２－２５５０７８（ＪＰ，Ａ）
特開２０１６－０９４５３１（ＪＰ，Ａ）
特開２０１３－１６６８８０（ＪＰ，Ａ）
特開２０１５－１４５４７７（ＪＰ，Ａ）
特表２０１０－５２２８１９（ＪＰ，Ａ）
特表２０１３－５３５５６４（ＪＰ，Ａ）
特開２０１５－１５７９３７（ＪＰ，Ａ）
特開２００８－１６３１８５（ＪＰ，Ａ）
特開平０５－０９８０８５（ＪＰ，Ａ）
国際公開第２０１５／０９３１９５（WO，Ａ１）
特開平０６－１０７８４２（ＪＰ，Ａ）
特開２００４－０７５７２０（ＪＰ，Ａ）
特開２０１３－２０９６３７（ＪＰ，Ａ）
米国特許出願公開第２００９／００６９４５５（ＵＳ，Ａ１）

(58)調査した分野　(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０８Ｊ９／００－９／４２
Ｃ０８Ｋ３／００－１３／０８
Ｃ０８Ｌ１／００－１０１／１４