

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6185413号
(P6185413)

(45) 発行日 平成29年8月23日(2017.8.23)

(24) 登録日 平成29年8月4日(2017.8.4)

(51) Int.Cl.

F I

C O 8 J 9/12 (2006.01)

C O 8 J 9/12 C E T

請求項の数 6 (全 21 頁)

(21) 出願番号 特願2014-62205 (P2014-62205)
 (22) 出願日 平成26年3月25日(2014.3.25)
 (65) 公開番号 特開2015-183125 (P2015-183125A)
 (43) 公開日 平成27年10月22日(2015.10.22)
 審査請求日 平成29年1月13日(2017.1.13)

(73) 特許権者 000131810
 株式会社ジェイエスピー
 東京都千代田区丸の内三丁目4番2号
 (74) 代理人 100109601
 弁理士 廣澤 邦則
 (72) 発明者 菊澤 良
 栃木県鹿沼市さつき町10-3 株式会社
 ジェイエスピー 鹿沼研究所内
 (72) 発明者 関谷 俊介
 栃木県鹿沼市さつき町10-3 株式会社
 ジェイエスピー 鹿沼研究所内
 (72) 発明者 橘爪 祥輝
 栃木県鹿沼市さつき町10-3 株式会社
 ジェイエスピー 鹿沼研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリスチレン系樹脂発泡体の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリスチレン系樹脂と物理発泡剤とを混練してなる発泡性熔融樹脂組成物を押出し板状に成形してポリスチレン系樹脂発泡体を製造する方法において、

該物理発泡剤が、ポリスチレン系樹脂1kgに対して、0.4~0.8molの下記発泡剤(A)と、0.4~1.0molの下記発泡剤(b1)と下記発泡剤(b2)とからなる発泡剤(B)と、0~0.5molの下記発泡剤(C)とから構成されており、

発泡剤(b1)と発泡剤(b2)とのモル比(b1/b2)が0.1~0.6であり、

該物理発泡剤の総配合量がポリスチレン系樹脂1kgに対して2mol以下であることを特徴とするポリスチレン系樹脂発泡体の製造方法。

10

発泡剤(A)：ブタンを50mol%以上含む炭素数3~6の飽和炭化水素

発泡剤(b1)：エタノールを50mol%以上含む炭素数1~4の脂肪族アルコール

発泡剤(b2)：水

発泡剤(C)：二酸化炭素

【請求項2】

前記発泡剤(C)の配合量が、ポリスチレン系樹脂1kgに対して0.1~0.5molである、請求項1に記載のポリスチレン系樹脂発泡体の製造方法。

20

【請求項 3】

前記物理発泡剤の総配合量が、ポリスチレン系樹脂 1 k g に対して 1 . 5 ~ 2 m o l である、請求項 1 又は 2 に記載のポリスチレン系樹脂発泡体の製造方法。

【請求項 4】

前記発泡性溶融樹脂組成物が、脂肪族ポリエステル樹脂及び / 又は脂肪族ポリカーボネート樹脂を含む、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のポリスチレン系樹脂発泡体の製造方法。

【請求項 5】

前記発泡性溶融樹脂組成物が、臭素化ブタジエン - スチレン共重合体を含む難燃剤を含む、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のポリスチレン系樹脂発泡体の製造方法。

10

【請求項 6】

前記ポリスチレン系樹脂発泡体の見掛け密度が 2 0 ~ 3 0 k g / m ³ である、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載のポリスチレン系樹脂発泡体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

20

本発明は、ポリスチレン系樹脂発泡体の製造方法に関し、詳しくは、建築物の壁、床、屋根等の断熱材として好適に使用可能な発泡断熱板等として使用可能なポリスチレン系樹脂発泡体を、環境適合性に優れる物理発泡剤を用いて、広い見掛け密度の範囲にわたって安定して製造可能なポリスチレン系樹脂発泡体の製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

ポリスチレン系樹脂発泡体（以下、発泡体ともいう。）は、優れた断熱性及び機械的強度を有することから、板状に成形されたものが断熱材等として広く使用されている。このような板状の発泡体は、一般に押出機中でポリスチレン樹脂を加熱溶融した後、得られた溶融物に物理発泡剤を圧入、混練して得られる発泡性溶融混練物を、押出機先端に付設されたフラットダイなどから低圧域に押出発泡することにより製造されている。

30

【0003】

前記のようなポリスチレン系樹脂発泡体の製造に用いられる物理発泡剤としては、ジクロロジフルオロメタン等の塩化フッ化炭化水素（以下、C F C という）が使用されていた。C F C は発泡性にも優れる共に、発泡剤として使用された C F C は発泡体中に長期に亘って残存し、発泡体の熱伝導率の低減に寄与するものであった。しかし、C F C はオゾン層を破壊する危険性が大きいことから、オゾン破壊係数が 0（ゼロ）であり、更に地球温暖化係数も小さい、ブタンに代表される炭素数 3 ~ 6 の飽和炭化水素が、C F C に代えて用いられるようになっている。

【0004】

40

しかし、前記ブタン等の飽和炭化水素は燃焼しやすい特性を有しているので、発泡剤としての使用量が制限され、高発泡倍率の発泡体を製造するためには、発泡体からの散逸が早い易散逸性の物理発泡剤をあわせて用いる必要がある。このような易散逸性の物理発泡剤として、塩化メチル等の塩化アルキル、ジメチルエーテル等のエーテル類、エタノール等の脂肪族アルコール、水、二酸化炭素やこれらを組合わせた発泡剤などを用いることが試みられてきた。

【0005】

さらに近年の環境への配慮の高まりから、これらの易散逸性の物理発泡剤の中でも、特に環境に優しいとされる、前記脂肪族アルコール、水、二酸化炭素と、前記飽和炭化水素とを組合わせた物理発泡剤を用いて発泡体を安定して製造することが求められている。

50

前記の飽和炭化水素と脂肪族アルコール、水、二酸化炭素を組合わせた発泡剤についての従来技術としては、特許文献 1、特許文献 2 がある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献 1】特開 2004 - 43681 号公報

【特許文献 2】WO 2012 - 082332 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

10

特許文献 1 においては、イソブタンと二酸化炭素とエタノールの 3 種類の発泡剤を用い、かつ、二酸化炭素とエタノールの比率を特定することが開示されている。しかし、特許文献 1 の実施例で得られた発泡体の見掛け密度は、 $32.7 \sim 42.7 \text{ kg/m}^3$ であり、見掛け密度が 30 kg/m^3 以下の低見掛け密度の発泡体を得るという点では不十分であった。

【0008】

なお、特許文献 1 の物理発泡剤の組合せにおいて、低見掛け密度の発泡体を得るためにエタノールの配合量を増やすと、ダイの圧力の保持が難しくなり、安定して発泡体を得ることが難しくなる。また、低見掛け密度とするために飽和炭化水素の配合量を増やすと高度な難燃性を有する発泡体を得られにくくなり、二酸化炭素の配合量を増やしてもやはり低見掛け密度の発泡体を得ることはできない。

20

【0009】

特許文献 2 においては、イソブタンと二酸化炭素とエタノールと水の 4 種類の発泡剤を用いることが開示されている。しかし、特許文献 2 の実施例で得られている発泡体の見掛け密度は $32.1 \sim 36.5 \text{ kg/m}^3$ であり、見掛け密度が 30 kg/m^3 以下の低見掛け密度の発泡体を得るという点では不十分であった。

【0010】

本発明は、前記従来技術の問題点に鑑み、環境適合性に優れる、飽和炭化水素、脂肪族アルコール、水、二酸化炭素の 4 種類の発泡剤を主成分として含有する物理発泡剤を用いて、低見掛け密度のポリスチレン系樹脂発泡体を安定して製造可能な製造方法を提供することを、課題とするものである。

30

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明によれば、以下に示すポリスチレン系樹脂発泡体の製造方法が提供される。

[1] ポリスチレン系樹脂と物理発泡剤とを混練してなる発泡性溶融樹脂組成物を押し出し板状に成形してポリスチレン系樹脂発泡体を製造する方法において、

該物理発泡剤が、ポリスチレン系樹脂 1 kg に対して、 $0.4 \sim 0.8 \text{ mol}$ の下記発泡剤 (A) と、 $0.4 \sim 1.0 \text{ mol}$ の下記発泡剤 (b1) と下記発泡剤 (b2) とからなる発泡剤 (B) と、 $0 \sim 0.5 \text{ mol}$ の下記発泡剤 (C) とから構成されており、

発泡剤 (b1) と発泡剤 (b2) とのモル比 (b1 / b2) が $0.1 \sim 0.6$ であり、

40

物理発泡剤の総配合量がポリスチレン系樹脂 1 kg に対して $0.7 \sim 2 \text{ mol}$ であることを特徴とするポリスチレン系樹脂発泡体の製造方法。

発泡剤 (A) : ブタンを $50 \text{ mol} \%$ 以上含む炭素数 $3 \sim 6$ の飽和炭化水素

発泡剤 (b1) : エタノールを $50 \text{ mol} \%$ 以上含む炭素数 $1 \sim 4$ の脂肪族アルコール

発泡剤 (b2) : 水

発泡剤 (C) : 二酸化炭素

[2] 前記発泡剤 (C) の配合量が、ポリスチレン系樹脂 1 kg に対して $0.1 \sim 0.5 \text{ mol}$ である、前記 1 に記載のポリスチレン系樹脂発泡体の製造方法。

[3] 前記物理発泡剤の総配合量が、ポリスチレン系樹脂 1 kg に対して $1.5 \sim 2 \text{ mol}$ である、前記 1 又は 2 に記載のポリスチレン系樹脂発泡体の製造方法。

50

〔４〕前記発泡性溶融樹脂組成物が、脂肪族ポリエステル樹脂及び／又は脂肪族ポリカーボネート樹脂を含む、前記１～３のいずれかに記載のポリスチレン系樹脂発泡体の製造方法。

〔５〕前記発泡性溶融樹脂組成物が、臭素化ブタジエン－スチレン共重合体を含む難燃剤を含有する、前記１～４のいずれかに記載のポリスチレン系樹脂発泡体の製造方法。

〔６〕前記ポリスチレン系樹脂発泡体の見掛け密度が $20 \sim 30 \text{ kg/m}^3$ である、前記１～５のいずれかに記載のポリスチレン系樹脂発泡体の製造方法。

【発明の効果】

【００１２】

本発明のポリスチレン系樹脂発泡体の製造方法によれば、環境適合性に優れる物理発泡剤、即ち、特定の炭化水素、特定の脂肪族アルコール、水、二酸化炭素を特定量、特定比率で含有する物理発泡剤を用いることにより、ポリスチレン系樹脂発泡体を広い見掛け密度範囲にわたって安定して製造することができる。本発明によれば、特に、これらの発泡剤についての従来技術では、製造が困難であった低見掛け密度、例えば 30 kg/m^3 以下のポリスチレン系樹脂発泡体を安定して製造することができる。

【発明を実施するための形態】

【００１３】

以下、本発明のポリスチレン系樹脂発泡体の製造方法について詳細に説明する。

本発明のポリスチレン系樹脂発泡体の製造方法においては、ポリスチレン系樹脂を主成分とする基材樹脂と物理発泡剤と必要に応じて配合される難燃剤、気泡調整剤等の添加剤とを押出機に供給して加熱、混練して溶融混合物とし、更に物理発泡剤を圧入して溶融混合物と混練した後、発泡適性温度に冷却して発泡性溶融混合物となし、該発泡性溶融混合物をフラットダイを通して低圧域に押出して発泡させることによりポリスチレン系樹脂発泡体が製造される。

なお、ポリスチレン系樹脂を主成分とするとは、基材樹脂中のポリスチレン系樹脂の含有量が５０重量％を超えることをいい、好ましくは７０重量％以上、より好ましくは９０重量％以上である。

【００１４】

該発泡体は通常板状に成形（賦形）される。板状の賦形は、前記ダイの下流に配置された上下一対の板状発泡体成形空間を形成する成形型（以下、ガイドーとも言う。）や、成形ロール等の成形具を通過させることによって行われる。

尚、該ガイドーとしては、通常、平行あるいは入口から出口に向かって緩やかに拡大するように設置された上下一対のポリテトラフルオロエチレン樹脂等の素材からなる板により構成されるものが用いられる。

【００１５】

本発明方法において用いられるポリスチレン系樹脂としては、例えばポリスチレンや、スチレンを主成分とするスチレン－アクリル酸メチル共重合体、スチレン－アクリル酸エチル共重合体、スチレン－メタクリル酸メチル共重合体、スチレン－メタクリル酸エチル共重合体、スチレン－アクリル酸共重合体、スチレン－メタクリル酸共重合体、スチレン－無水マレイン酸共重合体、スチレン－ポリフェニレンエーテル共重合体、スチレン－アクリロニトリル共重合体、スチレン－メチルスチレン共重合体、スチレン－ジメチルスチレン共重合体、スチレン－エチルスチレン共重合体、スチレン－ジエチルスチレン共重合体等が挙げられる。これらの中では、ポリスチレンが好ましく使用される。

なお、上記スチレン系共重合体におけるスチレン単位成分含有量は５０モル％以上が好ましく、特に好ましくは８０モル％以上である。

【００１６】

上記ポリスチレン系樹脂は、本発明の目的、効果が達成される範囲内において、その他の重合体を含むものであってもよい。その他の重合体としては、ポリエステル樹脂、ポリエチレン系樹脂（エチレン単独重合体及びエチレン単位成分含有量が５０モル％以上のエチレン共重合体の群から選択される１種、或いは２種以上の混合物）、ポリプロピレン系

10

20

30

40

50

樹脂（プロピレン単独重合体及びプロピレン単位成分含有量が50モル%以上のプロピレン共重合体の群から選択される1種、或いは2種以上の混合物）、ポリフェニレンエーテル樹脂、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体、スチレン-イソプレン-スチレンブロック共重合体、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体水添物、スチレン-イソプレン-スチレンブロック共重合体水添物、スチレン-エチレン共重合体等が挙げられる。これらの他の重合体は、ポリスチレン系樹脂中で50重量%未満となるように、好ましくは30重量%以下となるように、更に好ましくは10重量%以下となるように、目的に応じて混合することができる。

【0017】

また、上記ポリスチレン系樹脂としては、発泡性や成形性の観点から、その熔融粘度（200、剪断速度100 sec⁻¹の条件下）が500～2500 Pa・s程度のもを用いることが好ましく、より好ましくは600～2000 Pa・s、さらに好ましくは700～1500 Pa・sである。

10

【0018】

本発明方法においては、下記の4種類の物理発泡剤を含む物理発泡剤が用いられる。これら4種類の物理発泡剤は、オゾン破壊係数が0であると共に、地球温暖化係数も小さく、地球環境に優しいものである。

発泡剤（A）：ブタンを50mol%以上含む炭素数3～6の飽和炭化水素

発泡剤（b1）：エタノールを50mol%以上含む炭素数1～4の脂肪族アルコール

発泡剤（b2）：水

20

発泡剤（C）：二酸化炭素

【0019】

なお、物理発泡剤は、必ずしも、発泡剤（A）、発泡剤（B）及び発泡剤（C）のみから構成されている必要はなく、本発明の所期の目的を阻害しない範囲において、その他の物理発泡剤を少量含んでもよい。但し、前記4種類の物理発泡剤の割合が物理発泡剤全体に対して90mol%以上であることが好ましく、より好ましくは95mol%以上であり、さらに好ましくは100mol%である。

【0020】

本発明方法においては、前記発泡剤（A）：飽和炭化水素の配合量は、ポリスチレン系樹脂1kgに対して0.4～0.8molであり、前記発泡剤（b1）：脂肪族アルコールと発泡剤（b2）：水とからなる発泡剤（B）の配合量は、ポリスチレン系樹脂1kgに対して0.4～1.0molであり、前記発泡剤（C）：二酸化炭素の配合量は、ポリスチレン系樹脂1kgに対して0～0.5molである。

30

【0021】

前記炭素数3～6の飽和炭化水素：発泡剤（A）は、ポリスチレン樹脂に対する溶解度とポリスチレン系樹脂中での拡散性とのバランスに優れるのでポリスチレン系樹脂の押出発泡性に優れており安定性を向上させることができ、低い見掛け密度の発泡体を得るのに適している。

【0022】

該飽和炭化水素としては、プロパン、ノルマルブタン、イソブタン（2-メチルプロパン）、ノルマルペンタン、イソペンタン（2-メチルブタン）、シクロブタン、ネオペンタン（2,2-ジメチルプロパン）、シクロペンタン、ノルマルヘキサン、2-メチルペンタン、3-メチルペンタン、2,2-ジメチルブタン、2,3-ジメチルブタン、シクロヘキサン等が挙げられる。なお、本発明においては、ノルマルブタンとイソブタンとを併せてブタンと言う。

40

【0023】

本発明方法で用いられる前記飽和炭化水素はブタンを50mol%以上含むものである。ブタンは、該飽和炭化水素の中でも押出発泡性に特に優れると共に、発泡体の熱伝導率を低く保つことができる。かかる観点から、ブタンを70mol%以上含む飽和炭化水素が好ましく、より好ましくは90mol%以上である。

50

【 0 0 2 4 】

前記発泡剤 (A) : 飽和炭化水素の配合量は、ポリスチレン系樹脂 1 k g に対して 0 . 4 ~ 0 . 8 m o l である。発泡剤 (A) は発泡性に優れる発泡剤であるが、発泡剤 (A) の配合量が多すぎると、J I S A 9 5 1 1 の燃焼性規格を満足するような、高度な難燃性を安定して確保することが難しくなる。かかる観点から、発泡剤 (A) : 飽和炭化水素の配合量は、ポリスチレン系樹脂 1 k g に対して 0 . 5 ~ 0 . 7 m o l が好ましい。

【 0 0 2 5 】

上記の理由により、発泡剤 (A) の配合量の上限が制限されるが、本発明においては、発泡剤 (A) と、発泡剤 (B) と、さらに必要に応じて発泡剤 (C) とを併用することにより、低見掛け密度の発泡体を安定して製造することが可能となる (発泡倍率向上効果) 。さらに、発泡剤 (B) 及び発泡剤 (C) は、得られた発泡体から早期に散逸することから、発泡体の形状を早期に安定化させることができる。

10

【 0 0 2 6 】

前記発泡剤 (B) は、特定比率の発泡剤 (b 1) : 脂肪族アルコールと発泡剤 (b 2) : 水とからなる。

該発泡剤 (b 1) は、エタノールを 5 0 m o l % 以上含む炭素数 1 ~ 4 の脂肪族アルコールである。

【 0 0 2 7 】

炭素数 1 ~ 4 の脂肪族アルコールとしては、例えばメタノール (メチルアルコール) 、エタノール (エチルアルコール) 、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール、s e c - ブチルアルコール、t e r t - ブチルアルコール、アリルアルコール、クロチルアルコール、プロパルギルアルコール等が挙げられる。

20

【 0 0 2 8 】

前記発泡剤 (b 2) : 水は、他の発泡剤と比較すると、ポリスチレン系樹脂への溶解度が低いため、配合量が多くなると、得られる発泡体に微細な気泡が含まれるようになったり、配合量に応じた所望の見掛け密度の発泡体を得られなくなったりする。さらに、その配合量が多すぎると、押出機中やダイ内でポリスチレン系樹脂への溶解が過飽和となり、発泡体中に過大な気泡が形成され、表面平滑性が悪くなってしまう。

【 0 0 2 9 】

前記発泡剤 (b 1) と前記発泡剤 (b 2) とのモル比 (b 1 / b 2) は 0 . 1 ~ 0 . 6 であることを要する。この混合比で発泡剤 (b 1) : 脂肪族アルコールと発泡剤 (b 2) : 水を用いることにより、押出安定性が向上し、広い見掛け密度の範囲にわたって、発泡体を安定して製造することが可能となる。水に対して特定比率の脂肪族アルコールが存在することにより、ポリスチレン系樹脂中への水の分散性が改善されることによる効果であると考えられる。

30

該比が 0 . 1 未満の場合には、すなわち前記脂肪族アルコールの配合比率が低すぎると、低見掛け密度の発泡体を得ることが困難となる。一方、該比が 0 . 6 を超える場合には、すなわち前記脂肪族アルコールの比率が高すぎると、ダイ内での圧力が低下しやすくなるため、また、板状に成形する際に気泡が破壊されやすくなるため、やはり低見掛け密度の発泡体を安定して得ることが困難となる。かかる観点から、該モル比 (b 1 / b 2) の上限は 0 . 5 であることが好ましい。

40

【 0 0 3 0 】

前記物理発泡剤 (B) の配合量は、前記モル比 (b 1 / b 2) が 0 . 1 ~ 0 . 6 であることを前提として、ポリスチレン系樹脂 1 k g に対して 0 . 4 ~ 1 . 0 m o l である。該物理発泡剤 (B) の配合量が少なすぎると、低見掛け密度の発泡体を得ることが難しくなる。該配合量が多すぎるとポリスチレン系樹脂に対してこれらの発泡剤の溶解が不安定となり安定して発泡体を得ることが困難となる、かかる観点から、発泡剤 (B) の配合量は、ポリスチレン系樹脂 1 k g に対して 0 . 5 ~ 0 . 9 m o l が好ましい。

【 0 0 3 1 】

本発明方法で用いられる前記脂肪族アルコールはエタノールを 5 0 m o l % 以上含むも

50

のである。エタノールは、工業的に入手が容易であり、押出発泡性にも優れ、さらにポリスチレン系樹脂中への水の分散性を向上させることができる上に、ポリスチレン系樹脂への発泡剤（C）：二酸化炭素の溶解性を向上させることができるものと考えられる。かかる観点から、エタノールを70mol%以上含む脂肪族アルコールが好ましく、より好ましくは90mol%以上である。

【0032】

前記発泡剤（C）：二酸化炭素の配合量は、ポリスチレン系樹脂1kgに対して0～0.5molである。該発泡剤（C）は前記発泡剤（A）、（b1）及び（b2）に加えて用いられることにより、得られる発泡体の見掛け密度をより低くする効果を有するものである。

10

【0033】

ただし、発泡剤（C）：二酸化炭素の配合量が多すぎると、発泡時に気泡径が過度に微細化しやすくなったり、ダイ内で発泡が始まってしまったりして、押出安定性が失われる虞や、成形具により板状に成形できなくなる虞がある。かかる観点から、二酸化炭素の配合量は、ポリスチレン系樹脂1kgに対して0.5mol以下であり、0.4mol/kgであることがより好ましい。一方、その下限は、0.1mol/kgであることが好ましく、0.2mol/kgであることがより好ましい。

【0034】

本発明方法においては、前記の発泡剤（A）、（B）及び（C）に加え、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等の炭素数2～6のエーテル、窒素等の無機ガス、ケトン等を配合することもできる。但し、その配合量は、物理発泡剤中に10mol%以下であり、5mol%以下であることが好ましい。

20

【0035】

前記物理発泡剤の総配合量は、ポリスチレン系樹脂1kgに対して0.7～2molである。従来技術においては、水を含む物理発泡剤によりポリスチレン系樹脂を発泡させる場合、物理発泡剤の配合量が多くなると、発泡状態や発泡性が低下してしまうため、低見掛け密度の発泡体を得ることができなかった。これに対し本発明においては、物理発泡剤が前記発泡剤（A）、（B）及び（C）から構成されているため、例えば、ポリスチレン系樹脂1kgに対して物理発泡剤の総配合量を1.5～2molとした場合にも、良好な発泡体を安定して製造することが可能となった。

30

【0036】

本発明方法によれば、前記したように物理発泡剤（A）（B）（C）を前記特定配合で用いることにより、発泡性及び押出安定性に優れ、広い見掛け密度の範囲に亘って、良好な発泡体を得ることができる。この効果は、発泡剤（A）（B）（C）を特定配合で組合わせて使用することによって初めて発現したものであり、従来の技術常識では想定できなかったものである。

【0037】

本発明方法においては、前記ポリスチレン系樹脂に、少量の脂肪族ポリエステル樹脂及び/又は脂肪族ポリカーボネート樹脂を配合して発泡性熔融樹脂組成物とすることが好ましい。また、脂肪族ポリエステル系樹脂を用いる場合には、ノボラック型エポキシ系化合物を併用することがより好ましい。以下、これらを併せて気泡径拡大剤ともいう。気泡径拡大剤をポリスチレン系樹脂中に配合することにより、発泡時に小気泡の発生をより効果的に抑制し、気泡を拡大して単峰分布の気泡構造を有する、低見掛け密度の発泡体により得られやすくなる。

40

【0038】

前記脂肪族ポリエステル系樹脂としては、脂肪族ヒドロキシカルボン酸成分単位を主たる構成成分とする重合体、脂肪族多価カルボン酸成分単位と脂肪族多価アルコール成分単位とを主たる構成成分とする重合体が挙げられる。前記脂肪族ポリカーボネート系樹脂としては、アルキレン基などの脂肪族構造を含む構造とカーボネート基とを有する重合体が挙げられる。脂肪族ポリカーボネート系樹脂は、例えば、エチレンオキシドやプロピレンオ

50

キシドなどのエポキシドと二酸化炭素とを触媒の存在下で反応させて重合させるなどして得ることができる。

【0039】

前記脂肪族ポリエステル系樹脂及び脂肪族ポリカーボネート系樹脂として、ガラス転移温度120 以下の非晶性のもの及び/又は融点120 以下の結晶性のものを用いることが好ましい。これらを用いると、押出発泡時に、発泡を阻害せず、さらに小気泡の発生を防ぎつつ気泡を拡大させやすくなる。かかる観点から、非晶性のもののガラス転移温度は100 以下であることが好ましく、より好ましくは80 である。また、結晶性のものの融点は100 以下であることが好ましく、より好ましくは80 である。

【0040】

なお、前記「非晶性」とは、脂肪族ポリエステル系樹脂又は脂肪族ポリカーボネート系樹脂を熱流束示差走査熱量測定(DSC測定)により200 で10分間保持した後冷却速度2 /分で冷却した際に得られるDSC曲線において求められる発熱ピークの熱量が5 J/g以下(0を含む。)であることを意味し、好ましくは3 J/g以下(0を含む。)、より好ましくは0である。

【0041】

前記非晶性脂肪族ポリエステル系樹脂及び非晶性脂肪族ポリカーボネート系樹脂のガラス転移温度は、次のように求められる。JIS K7121(1987)に記載の「一定の熱処理を行った後、ガラス転移温度を測定する場合」(試験片の状態調節における加熱速度と冷却速度は、いずれも10 /分とする。)を採用し、DSC測定により、加熱速度10 /分で得られるDSC曲線に基づいて測定される中間点ガラス転移温度を本発明におけるガラス転移温度とする。

【0042】

前記結晶性脂肪族ポリエステル系樹脂及び結晶性脂肪族ポリカーボネート系樹脂の融点は、次のように求められる。JIS K7121(1987)に記載の「一定の熱処理を行った後、融解温度を測定する場合」(試験片の状態調節における加熱速度と冷却速度は、いずれも10 /分とする。)を採用し、DSC測定により、加熱速度10 /分で得られるDSC曲線に基づいて測定される融解ピーク温度を本発明における融点とする。

【0043】

脂肪族ポリエステル系樹脂としては、非晶性ポリ乳酸、ポリカプロラクトン、ポリカプロラクトンジオール、ポリカプロラクトントリオール、ポリブチレンアジペート、ポリブチレンサクシネート、ポリブチレンアジペートサクシネートなどが挙げられる。脂肪族ポリカーボネート系樹脂としては、ポリエチレンカーボネートやポリプロピレンカーボネートなどが挙げられる

【0044】

前記気泡径拡大剤の総配合量は、ポリスチレン系樹脂中に5重量%以下(ただし、0を含まず。)であることが好ましい。小気泡の発生をより効果的に防ぐためには、その配合量の下限は、0.005重量%であることが好ましく、0.01重量%であることがより好ましく、更に好ましくは0.05重量%であり、特に好ましくは0.1重量%である。一方、一般に脂肪族ポリエステル系樹脂や脂肪族ポリカーボネート系樹脂は、ポリスチレン系樹脂に比べて機械的物性に劣るため、該配合量が多すぎると、得られる発泡体の機械的物性が低下しやすくなる。そのため、該配合量の上限は、5重量%であり、好ましくは4重量%であり、より好ましくは3重量%であり、さらに好ましくは2重量%、特に好ましくは1重量%である。

【0045】

本発明方法により得られる発泡体は、建築用断熱板として使用される場合には、JISA9511(2006R)5.13.1に規定される、「測定方法A」に記載の押出ポリスチレンフォーム保温板を対象とする燃焼性規格を満足する高度な難燃性が要求される。さらに、該発泡体は、JISA9511(2006R)4.2で規定される熱伝導率の規格を満足することが要求される。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 6 】

前記押出ポリスチレンフォーム保温板を対象とする燃焼性規格を満足する高度な断熱性能が要求される発泡体は、前記飽和炭化水素の発泡体中の含有量の調整に加えて、難燃剤を添加することにより達成される。

【 0 0 4 7 】

該難燃剤としては、臭素系難燃剤が好ましく使用される。臭素系難燃剤としては、臭素化ブタジエン - スチレン共重合体、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 - S - 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 - F - 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)、テトラブロモビスフェノール - S - ビス (2 , 3 - ジブロモプロピルエーテル)、テトラブロモビスフェノール - F - ビス (2 , 3 - ジブロモプロピルエーテル) に代表される臭素化ビスフェノール化合物、トリス (2 , 3 - ジブロモプロピル) イソシアヌレート、モノ (2 , 3 , 4 - トリブロモブチル) イソシアヌレート、ジ (2 , 3 , 4 - トリブロモブチル) イソシアヌレート、トリス (2 , 3 , 4 - トリブロモブチル) イソシアヌレートに代表される臭素化イソシアヌレートなどが挙げられる。これらの臭素系難燃剤は単独又は 2 種以上を混合して使用できる。また、これら臭素系難燃剤のほかに、クレジルジ 2 , 6 - キシレニルホスフェート、三酸化アンチモン、五酸化二アンチモン、硫酸アンモニウム、スズ酸亜鉛、シアヌル酸、ペンタブロモトルエン、イソシアヌル酸、トリアリルイソシアヌレート、メラミンシアヌレート、メラミン、メラム、メレム等の窒素含有環状化合物、シリコーン系化合物、酸化ホウ素、ホウ酸亜鉛、硫化亜鉛などの無機化合物、トリフェニルホスフェートに代表されるリン酸エステル系、赤リン系、ポリリン酸アンモニウム、フォスファゼン、次亜リン酸塩等のリン系化合物等を併用することができる。これら難燃剤の中でも、発泡体に高い難燃性を付与できることから、臭素化ブタジエン - スチレン共重合体、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) (2 , 2 - ビス [4 - (2 , 3 - ジブロモプロボキシ) - 3 , 5 - ジブロモフェニル] プロパン)、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) (2 , 2 - ビス [4 - (2 , 3 - ジブロモ - 2 - メチルプロボキシ) - 3 , 5 - ジブロモフェニル] プロパン)、トリス (2 , 3 - ジブロモプロピル) イソシアヌレートを単独又は 2 種以上を含む難燃剤を使用するのが好ましく、高い難燃性が付与できかつ押出時にポリスチレン系樹脂を分解させにくいことから、臭素化ブタジエン - スチレン共重合体を含む難燃剤を使用することがより好ましい。なお、臭素化ブタジエン - スチレン共重合体は、ブタジエン - スチレン系共重合体を臭素化することにより製造される。

【 0 0 4 8 】

熱可塑性樹脂発泡体中における臭素系難燃剤の含有量は、難燃性を向上させるとともに、発泡性の低下および機械的物性の低下を抑制するうえで、ポリスチレン系樹脂 100 重量部当たり 1 ~ 10 重量部が好ましく、1 . 5 ~ 7 重量部がより好ましく、2 ~ 5 重量部が更に好ましい。

【 0 0 4 9 】

さらに、本発明においては、発泡体の難燃性をさらに向上させることを目的として、難燃助剤を上記臭素系難燃剤と併用して使用することができる。難燃助剤としては、例えば 2 , 3 - ジメチル - 2 , 3 - ジフェニルブタン、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 - ペンテン等のジフェニルアルカンやジフェニルアルケン、ポリ - 1 , 4 - ジイソプロピルベンゼン等のポリアルキル化芳香族化合物等が挙げられる。これらの化合物は単独又は 2 種以上を混合して使用できる。

【 0 0 5 0 】

該難燃助剤はポリスチレン系樹脂 100 重量部に対し、0 . 0 1 ~ 1 重量部、好ましく

は 0.05 ~ 0.5 重量部の範囲で使用することができる。

【0051】

本発明においてはポリスチレン系樹脂発泡体に、断熱性向上剤を含有させてさらに断熱性を向上させることができる。断熱性向上剤としては、例えば、酸化チタン等の金属酸化物、アルミ等の金属、セラミック、カーボンブラック、黒鉛等の微粉末、赤外線遮蔽顔料、ハイドロタルサイトなどが例示される。これらは1種又は2種以上を使用することができる。該断熱性向上剤の添加量はポリスチレン系樹脂樹脂100重量部に対し、0.5 ~ 5重量部、好ましくは1 ~ 4重量部の範囲で使用される。

【0052】

また、本発明においてはポリスチレン系樹脂に、必要に応じて、気泡調整剤、顔料、染料等の着色剤、熱安定剤、充填剤等の各種の添加剤を適宜配合することができる。

10

【0053】

前記気泡調整剤として、例えば、タルク、カオリン、マイカ、シリカ、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、酸化チタン、酸化アルミニウム、クレー、ベントナイト、ケイソウ土等の無機物粉末、アゾジカルボジアミド等の従来公知の化学発泡剤などを用いることができる。なかでも気泡径を調整することが容易であるタルクが好適である。特にJIS Z 8901(2006年)に規定される粒径が0.1 ~ 20 μm、更に0.5 ~ 15 μmの大きさのタルクが好ましい。気泡調整剤の添加量は、該気泡調整剤の種類、目的とする気泡径等によって異なるが、ポリスチレン系樹脂100重量部に対し、概ね、0.01 ~ 8重量部、更に0.01 ~ 5重量部、特に0.05 ~ 3重量部が好ましい。

20

【0054】

気泡調整剤も他の添加剤と同様にマスターバッチを調製して使用することが添加剤の分散性の点から好ましい。気泡調整剤のマスターバッチの調製は、例えば、気泡調整剤としてタルクを使用した場合、マスターバッチ中のタルクの含有量が20 ~ 80重量%となるように調製されることが好ましく、30 ~ 70重量%となるように調整されることがより好ましい。

【0055】

前記安定剤は、発泡体を製造する際や発泡体の端材等をリサイクルしてリペレット化する際などの押出時に、前記臭素系難燃剤の熱安定性を向上させることができるものである。該熱安定剤としては、ビスフェノール型エポキシ系化合物、ノボラック型エポキシ系化合物、ヒンダードフェノール系化合物、ヒンダードアミン系化合物、ホスファイト系化合物から選択される1又は2以上の熱安定剤が挙げられる。なお、該熱安定剤の配合量は、難燃剤の総量100重量部に対して、0.1 ~ 40重量部であることが好ましい。

30

【0056】

前記ビスフェノール型エポキシ系化合物やノボラック型エポキシ系化合物としては、たとえばICL-IP製F2200HM、DIC製EPICLONシリーズ、HUNTUMAN製Araldite ECN1280等を挙げることができる。

【0057】

前記ヒンダードフェノール系化合物としては、例えば、2,6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール、トリエチレングリコールビス[3-(3-*t*-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、テトラキス-[メチレン-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピネート]メタン、2,2-メチレンビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、1,6-ヘキサンジオール-ビス[3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]等が挙げられる。

40

これらは、単独又は2種以上を組み合わせ用いてもよい。これらの中でも、押出安定性、難燃性の点から、ペンタエリス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]が好ましい。

【0058】

前記ヒンダードアミン系化合物としては、例えば、4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-ヒドロキシ-1,2,2,6,6-ペンタメチルピペリジ

50

ン、または4-ヒドロキシ-1-オクチルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジンの脂肪族または芳香族カルボン酸エステル、ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジニル)-2-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2-*n*-ブチルマロネート、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジニル)セバケート、ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジニル)セバケート、4-ベンゾイルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、テトラキス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジニル)-1,2,3,4-ブタンテトラカルボキシレート、テトラキス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジニル)-1,2,3,4-ブタンテトラカルボキシレートなどが挙げられる。

これらは、単独または2種以上を組み合わせ用いてもよい。これらのうちでも、押出安定性、難燃性の点から、テトラキス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジニル)-1,2,3,4-ブタンテトラカルボキシレート、又はビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジニル)セバケートが好ましい。

【0059】

前記ホスファイト系化合物としては、例えば、トリス(2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ホスファイト、ビス(2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、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、ジステアリルペンタエリスリトールジホスファイト、テトラ(トリデシル)-4,4'-ブチリデン-ビス(2-*t*-ブチル-5-メチルフェニル)ジホスファイト、ビス[2,4-ビス(1,1-ジメチルエチル)-6-メチルフェニル]エチルエステル亜リン酸、ビス(ノニルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、モノ(ジノニルフェニル)モノ-*p*-ノニルフェニルホスファイト、トリス(モノノニルフェニル)ホスファイト、テトラアルキル(C=12~16)-4,4'-イソプロピリデン-(ビスフェニル)ジホスファイト、ヘキサトリデシル-1,1,3-トリス(3-*t*-ブチル-6-メチル-4-オキシフェニル)-3-メチルプロパントリホスファイト、ジフェニルイソデシルホスファイト、トリデシルホスファイト、トリスステアリルホスファイト、水添ビスフェノールAペンタエリスリトールホスファイトポリマーなどがあげられる。これらは、単独又は2種以上を組み合わせ用いてもよい。これらのうちでも、押出安定性の点から、ビス(2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト又はビス(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-ジホスファイトが好ましい。

【0060】

なお、上記熱安定剤としては、ビスフェノール型エポキシ化合物及び/またはノボラック型エポキシ化合物と、ヒンダードフェノール系化合物、ヒンダードアミン系化合物、並びにホスファイト系化合物から選択される化合物とを併用することが好ましい。上記の場合、ビスフェノール型エポキシ化合物及び/またはノボラック型エポキシ化合物の合計配合量は、臭素系難燃剤100重量部に対して5~20重量部であることが好ましい。一方、ヒンダードフェノール系化合物、ヒンダードアミン系化合物、及びホスファイト系化合物から選択される化合物の合計配合量は、臭素系難燃剤100重量部に対して0.2~20重量部であることが好ましい。

【0061】

以下、本発明方法により得られるポリスチレン系樹脂発泡体の諸物性について詳述する。

本発明方法により得られる発泡体の見掛け密度は、20~50kg/cm³が好ましく、本発明方法によれば、見掛け密度が20~30kg/m³の発泡体も安定して得ることができる。なお、この範囲の見掛け密度の発泡体は、飽和炭化水素、脂肪族アルコール、水、二酸化炭素を組合わせた物理発泡剤についての従来の技術では、安定して得ることができなかったものである。

【0062】

該発泡体は板状であり、特に断熱材として使用される場合、その厚みは10~150m

10

20

30

40

50

mが好ましく、15mm～120mmがより好ましい。

【0063】

該発泡体の厚み方向平均気泡径は、発泡体の機械的強度と断熱性能とのバランスから好ましくは0.05～2mmであり、より好ましくは0.06～1mmである。本発明においては、発泡剤として水を用いた場合にも、特定の組成の発泡剤を用いることにより、厚み方向平均気泡径が0.3mm以上、好ましくは0.4mm以上、さらに好ましくは0.5mm以上の発泡体を安定して製造することが可能となる。

【0064】

本明細書における平均気泡径とは、次の測定方法により求められる気泡径を意味する。

発泡体厚み方向の平均気泡径(D_T:mm)及び発泡体幅方向の平均気泡径(D_W:mm)は、発泡体の幅方向垂直断面(発泡体の押出方向と直交する垂直断面)に存在する個々の気泡に対して、厚み方向及び幅方向に平行な四辺を有し、かつ気泡に外接する長方形の厚み方向の辺の長さ及び幅方向の辺の長さを計測して、それぞれを各気泡の厚み方向の気泡径、幅方向の気泡径を求め、各々の算術平均値を厚み方向の平均気泡径(D_W)、幅方向の平均気泡径(D_T)とする。

一方、発泡体押出方向の平均気泡径(D_L:mm)は、発泡体の押出方向垂直断面(発泡体の押出方向に平行に、幅方向の中央部で二等分した垂直断面)に存在する個々の気泡に対して、厚み方向及び押出方向に平行な四辺を有し、かつ気泡に外接する長方形の押出方向の辺の長さを計測して、各気泡の厚み方向の気泡径を求め、それらの算術平均値を押出方向の平均気泡径(D_L)とする。

また、発泡体の水平方向の平均気泡径(D_H:mm)は、D_WとD_Lの相加平均値とする。

【0065】

更に該発泡体においては、気泡変形率が0.7～2.0であることが好ましく、0.8～1.5であることがより好ましく、0.8～1.2であることが更に好ましい。気泡変形率とは、上記測定方法により求められたD_TをD_Hで除すことにより算出される値(D_T/D_H)であり、該気泡変形率が1よりも小さいほど気泡は扁平であり、1よりも大きいほど縦長である。気泡変形率が上記範囲内にあることにより、機械的強度に優れ、かつ更に高い断熱性を有する発泡体となる。

【0066】

本発明方法により、小気泡の発生が防止されて単峰分布の気泡構造を有する発泡体を製造することができる。発泡体の断面における気泡は様々な位置で切断された気泡の集合であることから、元々ある程度の分散度を有するが、厚み方向の気泡径(D_T)の変動係数C_vは40%以下であることが好ましく、より好ましくは35%以下である。

【0067】

気泡径の変動係数C_v(%)は、厚み方向の個々の気泡径(D_{Ti})の[標準偏差V(mm)/厚み方向の気泡径平均値(D_{Tav}:mm)]×100で求められる値であり、気泡径のバラツキ度合いを表す指標である。なお、気泡径の標準偏差(V)は次式(1)により求められる。

$$V[\text{mm}] = \{ (D_{Ti} - D_{Tav})^2 / (n - 1) \}^{1/2} \quad (1)$$

【0068】

式(1)において、D_{Ti}は平均気泡径の測定の際に測定した個々の厚み方向の気泡径の測定値を、D_{Tav}は厚み方向の気泡径平均値を、nは測定数をそれぞれ表す。

変動係数(C_v)は(1)式により求めた標準偏差(V)を用いて、次式(2)によって求められる。

$$C_v[\%] = (V / D_{Tav}) \times 100 \quad (2)$$

【0069】

本発明方法により得られる発泡体の独立気泡率は85%以上であることが好ましく、90%以上であることがより好ましく、93%以上であることがさらに好ましい。独立気泡率が高い程、ボタンなどの発泡剤が長く気泡中に留まることが可能となり、高い断熱性能

を長期に亘って維持することができると共に、機械的強度にも優れた発泡体となる。

【 0 0 7 0 】

本明細書において発泡体の独立気泡率は、ASTM - D 2856 - 70の手順Cに従って、空気比較式比重計（例えば、東芝ベックマン（株）製、空気比較式比重計、型式：930型）を使用して測定される発泡体の真の体積 V_x を用いて、下記式（3）から求められる。発泡体の中央部および幅方向両端部付近の計3箇所からカットサンプルを切り出して各々のカットサンプルを測定試料とし、各々の測定試料について独立気泡率を測定し、3箇所の独立気泡率の算術平均値を採用する。なお、カットサンプルは発泡体から縦25mm×横25mm×厚み20mmの大きさに切断された、発泡体表皮を有しないサンプルとし、厚みが薄く厚み方向に20mmのサンプルが切り出せない場合には、例えば縦25mm×横25mm×厚み10mmの大きさに切断された試料（カットサンプル）を2枚重ねて測定する。

10

【 0 0 7 1 】

$$S(\%) = (V_x - W / \rho) \times 100 / (V_A - W / \rho) \quad (3)$$

ただし、 V_x ：上記空気比較式比重計による測定により求められるカットサンプルの真の体積（ cm^3 ）（発泡体のカットサンプルを構成する樹脂の容積と、カットサンプル内の独立気泡部分の気泡全容積との和に相当する。）

V_A ：測定に使用されたカットサンプルの外寸法から算出されたカットサンプルの見かけ上の体積（ cm^3 ）

W ：測定に使用されたカットサンプル全重量（g）

20

：発泡体を構成する基材樹脂の密度（ g / cm^3 ）

【実施例1】

【 0 0 7 2 】

次に、実施例により本発明を更に詳細に説明する。但し、本発明は実施例により限定されるものではない。

【 0 0 7 3 】

実施例及び比較例において、板状の発泡体を得るために、以下に示す装置及び材料を用いた。

【 0 0 7 4 】

[押出装置]

30

内径65mmの第1押出機と内径90mmの第2押出機を直列に連結し、第1押出機の終端付近に物理発泡剤注入口を設け、間隙1mm×幅110mmの横断面が長方形の樹脂排出口（ダイリップ）を備えたフラットダイを第2押出機の出口に連結した押出装置を用いた。また、第2押出機の樹脂出口にはこれと平行するように設置された上下一対のポリテトラフルオロエチレン樹脂からなる板により構成された成形装置（ガイド）を付設した。

【 0 0 7 5 】

ポリスチレン系樹脂：ポリスチレン（GPPS、 $M_w = 2.7 \times 10^4$ ）

【 0 0 7 6 】

[難燃剤1（略称：FR1）]

40

難燃剤としてのテトラプロモビスフェノールA-ビス（2、3-ジプロモ-2-メチルプロピルエーテル）（第一工業製薬製「ピロガードSR130」）60重量%と、（テトラプロモビスフェノール-A-ビス（2、3-ジプロモプロピルエーテル）（第一工業製薬製「ピロガードSR720」）40重量%との混合物100重量部に対し、熱安定剤として、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（ADEKA社製「PEP36」）を0.5重量部、テトラキス（2，2，6，6-テトラメチル-4-ピペリジル）1，2，3，4-ブタンテトラカルボキシレート（ADEKA社製「LA57」）0.5重量部添加したものを使用した。

[難燃剤2（略称：FR2）]

難燃剤としての臭素化ブタジエン-スチレン共重合体（ICL-JAPAN製「FR1

50

22P」)100重量部に対し、熱安定剤としてノボラック型エポキシ系化合物(DIC社製「EPICLON N680」)を10重量部、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(ADEKA社製「PEP36」)5重量部、ペンタエリス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](BASF社製「Irganox1010」)5重量部添加したものを使用した。

【0077】

[気泡調整剤]

タルク：松村産業株式会社製ハイフィラー#12

【0078】

[気泡径拡大剤]

略称PPC：ポリプロピレンカーボネート樹脂(三菱樹脂社製)

略称PCL：ポリカプロラクトン(鈴裕化学社製「BC-7A」)

略称NE：ノボラック型エポキシ系化合物(DIC社製「EPICLON N680」)

【0079】

物理発泡剤(A)

略称Bu1：イソブタン(三井化学株式会社製 イソブタン)

略称Bu2：イソブタン30重量%とノルマルブタン70重量%との混合ブタン(コスモ石油株式会社製 ブタンMS)

物理発泡剤(b1)：エタノール(関東化学株式会社製 試薬エタノール(99.5)鹿1級)

【0080】

(実施例1~7)

ポリスチレンと、気泡調整剤としてのタルク、難燃剤、熱安定剤、また必要に応じた気泡径拡大剤(脂肪族ポリエステル系樹脂又は脂肪族ポリカーボネート系樹脂)を表1に示す配合で第1押出機に供給し、200℃まで加熱して混練し、第1押出機に設けられた物理発泡剤注入口から、表1に示す配合組成、量の物理発泡剤を供給した。次に、第1押出機内でさらに混練した発泡剤含有溶融樹脂組成物を、続く第2押出機に移送して樹脂温度を125℃(押出樹脂温度)となるように調整して発泡性溶融樹脂組成物とした後、吐出量70kg/hrでダイリップから50mmの間隙で平行に配置されたガイド内に押し出し、発泡させながらガイド内を通過させることにより板状に成形(賦形)し、ポリスチレン系樹脂発泡体を製造した。

低見掛け密度でかつ厚み方向の気泡径の変動係数C_vが小さい発泡体を安定して製造することが可能であった。

【0081】

(比較例1)

水を配合せず、エタノールの配合量を0.71mol/kgとした以外は実施例1と同様の製造方法にて発泡体の製造を試みた。安定した押出成形ができず、さらに、発泡効率が悪く、所望の見掛け密度の発泡体を得ることができなかった。また、得られた発泡体は、外観の悪いものであった。

【0082】

(比較例2)

エタノールを配合せず、水の配合量を0.71mol/kgとした以外は実施例1と同様の製造方法にて発泡体の製造を試みた。また発泡効率が悪く、所望の見掛け密度の発泡体を得ることができなかった。また、得られた発泡体は、気泡径が微細化し、気泡径の変動係数C_vが高く、さらに外観の悪いものであった。

【0083】

(比較例3)

エタノール、水の配合比率を変更してモル比(b1/b2)を0.67とした以外は、

10

20

30

40

50

実施例 3 と同様の製造方法にて発泡体を製造した。その結果、エタノールの比率が増したため、発泡効率が悪く、所望の見掛け密度の発泡体を得ることができなかった。また、得られた発泡体は、外観の悪いものであった。

【 0 0 8 4 】

(比較例 4)

水を配合せず、二酸化炭素の配合量を 0.80 mol/kg と変更した以外は実施例 1 と同様の製造方法にて発泡体を製造した。その結果、押出安定性が著しく低下し、発泡体を得ることができなかった。

【 0 0 8 5 】

実施例、比較例における、配合、製造条件、得られた発泡体の諸物性を表 1 に示す。

10

【 0 0 8 6 】

【表 1】

	ポリスチレン	重量部 種類	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	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
			100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
樹脂	気泡径拡大剤	重量部	—	—	PPC	PPC	PCL/NE	PPC	PPC	—	—	PPC	—
		重量部	—	—	0.2	0.2	0.2/0.3	0.2	0.2	—	—	0.2	—
	物理発泡剤	種類	Bu1	Bu1	Bu1	Bu1	Bu1	Bu2	Bu2	Bu1	Bu1	Bu1	Bu1
		モル/kg	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.70	0.71	0.71	0.71	0.75	0.25
		物理発泡剤(B): 脂肪族アルコール及び水	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36	0.80
		物理発泡剤(C): 二酸化炭素	1.66	1.66	1.66	1.67	1.67	1.66	1.66	1.67	1.67	1.71	1.65
		合計[(A)+(B)+(C)]	0.10	0.25	0.10	0.26	0.26	0.10	0.26	0.71	—	0.30	0.25
		物理発泡剤(b1): 脂肪族アルコール	0.80	0.45	0.80	0.45	0.45	0.60	0.45	—	0.71	0.45	—
		物理発泡剤(b2): 水	0.17	0.56	0.17	0.58	0.58	0.17	0.56	—	0	0.67	—
		モル比(b1/b2)	FR1	FR1	FR1	FR1	FR1	FR2	FR2	FR1	FR1	FR1	FR1
		種類	FR1	FR1	FR1	FR1	FR1	FR2	FR2	FR1	FR1	FR1	FR1
		重量部	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6	4.0	4.0	3.6	3.6	3.6	3.6
製造条件	気泡調整剤(タルク)	重量部	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
		℃	125	125	125	125	125	125	125	125	125	125	125
	押出樹脂温度	kg/hr	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70
		MPa(G)	7.0	6.5	7.0	6.5	6.5	7.0	6.5	5.8	7.2	6.2	5.5
	押出安定性	見掛け密度	28	27	26	25	25	26	26	30	31	30	—
		発泡効率(発泡倍率/発泡剤添加量)	21.5	22.3	23.2	24.0	24.0	23.2	23.2	20.0	19.3	19.5	—
	厚み方向平均気泡径	mm	0.44	0.46	0.50	0.51	0.53	0.51	0.51	0.47	0.18	0.42	—
		厚み方向気泡径の変動係数Cv	0	0	0	0	0	0	0	0	×	0	—
	燃焼性(製造5日後)	%	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	—
		外観	0	0	0	0	0	0	0	△	△	△	—

表 1 に示す発泡体の各種物性の測定方法及び評価方法は以下の通りである。

【 0 0 8 8 】

	樹脂部	重量部	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	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
樹脂部	ポリスチレン	重量部	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
			—	—	PPC	PPC	PGL/NE	PPC	PPC	—	—	PPC	—
配合	気泡発大剤	重量部	—	—	0.2	0.2	0.2/0.3	0.2	0.2	—	—	0.2	—
			Bu1	Bu1	Bu1	Bu1	Bu1	Bu2	Bu1	Bu1	Bu1	Bu1	Bu1
物理発泡剤	物理発泡剤(A1): 脂肪族炭化水素	モル/kg	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60
			0.70	0.70	0.70	0.71	0.71	0.70	0.71	0.71	0.71	0.75	0.25
物理発泡剤	物理発泡剤(B): 脂肪族アルコール及び水	モル/kg	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36	0.80
			1.66	1.66	1.66	1.67	1.67	1.66	1.66	1.67	1.67	1.71	1.65
物理発泡剤	物理発泡剤(C): 二酸化炭素	モル/kg	0.10	0.25	0.10	0.26	0.26	0.10	0.26	0.71	—	0.30	0.25
			0.60	0.45	0.60	0.45	0.45	0.60	0.45	—	0.71	0.45	—
物理発泡剤	物理発泡剤(b1): 脂肪族アルコール	モル/kg	0.17	0.56	0.17	0.58	0.58	0.17	0.56	—	0	0.67	—
			FR1	FR1	FR1	FR1	FR1	FR2	FR2	FR1	FR1	FR1	FR1
物理発泡剤	物理発泡剤(b2): 水	モル/kg	FR1	FR1	FR1	FR1	FR1	FR2	FR2	FR1	FR1	FR1	FR1
			FR1	FR1	FR1	FR1	FR1	FR2	FR2	FR1	FR1	FR1	FR1
添加剤	難燃剤	重量部	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6	4.0	4.0	3.6	3.6	3.6	3.6
			0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
製造条件	気泡調整剤(タルク)	重量部	125	125	125	125	125	125	125	125	125	125	125
			°C	°C	°C	°C	°C	°C	°C	°C	°C	°C	°C
製造条件	吐出量	kg/hr	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70
			MPa(G)	MPa(G)	MPa(G)	MPa(G)	MPa(G)	MPa(G)	MPa(G)	MPa(G)	MPa(G)	MPa(G)	MPa(G)
製造条件	ダイ圧力	MPa(G)	7.0	6.5	7.0	6.5	6.5	7.0	6.5	5.8	7.2	6.2	5.5
			○	○	○	○	○	○	○	△	○	△	×
物性	押出安定性	見掛け密度	28	27	26	25	25	26	26	30	31	30	—
			kg/m ³	kg/m ³	kg/m ³	kg/m ³	kg/m ³	kg/m ³	kg/m ³	kg/m ³	kg/m ³	kg/m ³	kg/m ³
物性	発泡効率(発泡倍率/発泡剤添加量)	厚み方向平均気泡径	21.5	22.3	23.2	24.0	24.0	23.2	23.2	20.0	19.3	19.5	—
			mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm
物性	厚み方向気泡径の変動係数Cv	燃焼性(製造5日後)	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	—
			○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	—
物性	燃焼性(製造5日後)	外観	○	○	○	○	○	○	○	△	△	△	△
			○	○	○	○	○	○	○	△	△	△	△

ダイの圧力の変動により評価した。

： ダイの圧力変動が 0.1 MPa 以下である。

： ダイの圧力変動が 0.1 MPa を超え 0.5 MPa 未満である。

×： ダイの圧力変動が 0.5 MPa 以上であり、良好な発泡体を得ることができない。

【0089】

(見掛け密度)

発泡体の見掛け密度は、次のようにして求めた。得られた発泡体の幅方向の中央部、両端部付近から $50 \times 50 \times 20 \text{ mm}$ の直方体の試料を各々切り出して重量を測定し、該重量を体積で割算することにより夫々の試料の見掛け密度を求め、それらの算術平均値を当該見掛け密度とした。

【0090】

(発泡効率)

発泡倍率 ($1000 \div$ 見掛け密度) を発泡剤総配合量 (mol/kg) で除した値を発泡効率として評価した。

この値は大きいほど効率が良く発泡し、低見掛け密度の発泡体を得られている指標となる。

【0091】

(厚み方向平均気泡径)

厚み方向の平均気泡径 (DT) については、前記方法により測定した。具体的には、厚み方向の平均気泡径 (DT) は、発泡体の幅方向中央部及び両端部付近の計三箇所の幅方向垂直断面の拡大倍率 50 倍の拡大写真を得、各々の写真上において、ナノシステム株式会社製の画像処理ソフト NS2K-pro を用いて個々の気泡の厚み方向の気泡径を計測し、算術平均することにより求めた。

【0092】

(変動係数)

変動係数 C_v については、上記で計測した個々の気泡の厚み方向の気泡径から前記方法により求め、下記基準により評価した。

： 変動係数が 35 % 以下である。

： 変動係数が 35 % を超え 40 % 以下である。

×： 変動係数が 40 % を超える。

【0093】

(燃焼性)

製造直後の発泡体を気温 23°C 、相対湿度 50 % の部屋に移し、その部屋で 5 日間放置した後、発泡体から試験片を無作為に 5 個切り出して ($N = 5$)、JIS A9511 (2006R) の 5.13.1「測定方法 A」に基づいて燃焼性を測定し、5 個の試験片の平均燃焼時間により、発泡体の難燃性を下記基準で評価した。

： 全ての試験片において 3 秒以内に消える。

×： 5 個の試験片の平均燃焼時間が 3 秒を越える。

【0094】

(外観)

発泡体表面の平滑性について目視にて評価を行った。

： 凹凸がなく平滑な表面である

： 長時間運転時には、一部に凹凸が見られる

×： ダイ内で発泡剤が分離するなどにより表面が平滑ではないもの

【0095】

以上の実施例、比較例から、本発明のポリスチレン系樹脂発泡体は、特定の発泡剤 (A) (B) (C) を特定配合で使用するにより、押出条件が安定し、低見掛け密度で表面性に優れる発泡体を安定して得ることが可能となることが判る。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

審査官 大村 博一

- (56)参考文献 特開平04 - 080240 (JP, A)
特表2012 - 522070 (JP, A)
米国特許出願公開第2012 / 0025126 (US, A1)
特開2004 - 043681 (JP, A)
特表2013 - 545872 (JP, A)
特表2005 - 514506 (JP, A)
特表2012 - 528921 (JP, A)
特表2012 - 512942 (JP, A)
特開2013 - 166880 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08J	9 / 00 - 9 / 42
C08K	3 / 00 - 13 / 08
C08L	1 / 00 - 101 / 14
B29C	47 / 00 - 47 / 96
B29C	44 / 00 - 44 / 60