

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6141099号
(P6141099)

(45) 発行日 平成29年6月7日(2017.6.7)

(24) 登録日 平成29年5月12日(2017.5.12)

(51) Int.Cl.

F 1

CO8J 9/04	(2006.01)	CO8J 9/04	103
CO8L 25/04	(2006.01)	CO8J 9/04	C E T
CO8L 53/02	(2006.01)	CO8L 25/04	
		CO8L 53/02	

請求項の数 8 (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願2013-108168 (P2013-108168)
 (22) 出願日 平成25年5月22日 (2013.5.22)
 (65) 公開番号 特開2014-208736 (P2014-208736A)
 (43) 公開日 平成26年11月6日 (2014.11.6)
 審査請求日 平成28年5月16日 (2016.5.16)
 (31) 優先権主張番号 特願2013-62980 (P2013-62980)
 (32) 優先日 平成25年3月25日 (2013.3.25)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(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 100093230
 弁理士 西澤 利夫
 (72) 発明者 石川 達之
 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 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
 審査官 大村 博一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ポリスチレン系樹脂押出発泡体の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリスチレン系樹脂、難燃剤及び発泡剤を押出機に供給し、これらを押出機にて混練してなる発泡性溶融樹脂組成物を押出して押出発泡体を製造する方法において、難燃剤が、(1a)ポリスチレン-臭素化ポリブタジエンプロック共重合体と(1b)2,3-ジブロモプロピル基を有する有機化合物とを含む臭素系難燃剤と(2)ポリ(1,4-ジイソプロピルベンゼン)とを含有することを特徴とするポリスチレン系樹脂押出発泡体の製造方法。

【請求項2】

(1a)ポリスチレン-臭素化ポリブタジエンプロック共重合体と(2)ポリ(1,4-ジイソプロピルベンゼン)との重量比が100:1~100:20であることを特徴とする請求項1に記載のポリスチレン系樹脂押出発泡体の製造方法。

【請求項3】

(1a)ポリスチレン-臭素化ポリブタジエンプロック共重合体と(1b)2,3-ジブロモプロピル基を有する有機化合物とを含む臭素系難燃剤の添加量が、ポリスチレン系樹脂100重量部に対して1重量部以上3重量部未満であることを特徴とする請求項1又は2に記載のポリスチレン系樹脂押出発泡体の製造方法。

【請求項4】

難燃剤が、更に(3)エポキシ系熱安定剤、リン系熱安定剤、ヒンダードフェノール系熱安定剤及びヒンダードアミン系熱安定剤から選ばれた少なくとも一種以上の熱安定剤を

含有することを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のポリスチレン系樹脂押出発泡体の製造方法。

【請求項 5】

(1 a) ポリスチレン - 臭素化ポリブタジエンプロック共重合体に (3) 熱安定剤を配合して混練してなる溶融混練物を押出機に供給することを特徴とする請求項 4 に記載のポリスチレン系樹脂押出発泡体の製造方法。

【請求項 6】

発泡剤が、(A) 炭素数 3 ~ 5 の飽和脂肪族炭化水素 10 ~ 80 モル % と、(B) 塩化メチル、塩化エチル、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、エチルメチルエーテル、メタノール、エタノール、水、及び二酸化炭素の中から選択される 1 種又は 2 種以上の発泡剤 90 ~ 20 モル % [但し、発泡剤 (A) と発泡剤 (B) との合計量は 100 モル %] からなることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載のポリスチレン系樹脂押出発泡体の製造方法。

10

【請求項 7】

(1 a) ポリスチレン - 臭素化ポリブタジエンプロック共重合体と (2) ポリ (1 , 4 - ジイソプロピルベンゼン) とを含有するポリスチレン系樹脂押出発泡体を加熱融解して得られる再生ポリスチレン系樹脂組成物をさらに押出機に供給することを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載のポリスチレン系樹脂押出発泡体の製造方法。

【請求項 8】

(1 b) 2 , 3 - ジブロモプロピル基を有する有機化合物が、トリス (2 , 3 - ジブロモプロピル) イソシアヌレートであることを特徴とする請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載のポリスチレン系樹脂押出発泡体の製造方法。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリスチレン系樹脂押出発泡体の製造方法に関し、詳しくは、難燃性に優れると共に高い断熱性を有し、リサイクル性に優れるポリスチレン系樹脂押出発泡体であって、建築物の壁、床、屋根等の断熱材や畳芯材等に好適に使用され主に板状に形成されるポリスチレン系樹脂押出発泡体の製造方法に関する。

30

【背景技術】

【0002】

従来、ポリスチレン系樹脂材料に気泡調整剤を加え、押出機で加熱溶融混練し、次いで物理発泡剤を該押出機中に圧入し更に混練し、これらの溶融混合物を高圧域から低圧域(通常は大気中)に押し出し、押出機のダイ出口に連結された賦形装置により板状に賦形して、高厚みのポリスチレン系樹脂押出発泡体(以下、押出発泡体又は発泡体ともいう。)を得る方法が知られている。

【0003】

前記押出発泡体を建築用の断熱材として使用するには、例えば、J I S A 9511(2006R)記載の押出ポリスチレンフォーム保温板の燃焼性規格を満足することが要求される。そのために、該押出発泡体中には難燃剤が添加されており、該難燃剤としては、ヘキサブロモシクロドデカン(以下、H B C D という。)が広く使用してきた。H B C D は、汎用性があり、比較的少量の添加で難燃効果が得られる優れた難燃剤である。しかし、H B C D に対しては化審法やR E A C H による規制の動きがあり、規制対象物質に指定された場合を想定し、H B C D 難燃剤を使用しない難燃剤代替押出発泡体製造技術の開発が求められている。

40

【0004】

一方、前記押出発泡体の製造方法における発泡剤としては、従来、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。)が広く使用されてきたが、オゾンホール拡大の問題との関連性が疑われているC F C は使用が控えられ、オゾン破壊係数の小さい水素原子含有塩化フッ化炭化水素(以下、H C F C という。)やオゾン破壊係数

50

が0（ゼロ）の水素原子含有フッ化炭化水素（以下、HFCという。）がCFCの代わりに用いられるようになった。また更に、地球温暖化の観点からHCFやHFCに代わり、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イソブタンやイソペンタン等の飽和炭化水素が用いられるようになった。

【0005】

しかし、ブタンなどの飽和炭化水素は可燃性であることから、ポリスチレン系樹脂押出発泡体に十分な難燃性を付与するためには、HFC等の不燃性発泡剤を用いて製造する場合よりも多くの難燃剤を添加しなければならなくなつた。多量の難燃剤が添加されると、押出発泡の安定性が著しく損なわれたり、得られた発泡体の物性が損なわれたりするという問題が新たに発生した。

10

【0006】

上記の状況において、HBCD以外の優れた難燃剤を用いたポリスチレン系樹脂押出発泡体の検討がなされてきた。

たとえば、特許文献1には、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）等のハロゲン化芳香族アルキルアリールエーテル類のハロゲン化物を使用することが開示されている。

しかし、テトラブロモビスフェノールA-（2,3-ジブロモ-2-メチルプロピルエーテル）は押出発泡体に高い難燃性を付与することができるものの発泡体を回収してリペレット化する工程において分解しやすく、この回収原料を製品の一部として使用する場合、発泡させる為に必要な圧力を保持することができない、或いは押出条件が安定しない等の問題が生じることがあった。

20

【0007】

特許文献2には、臭素化イソシアヌレート、臭素化ビスフェノールと、ジフェニルアルカン及び/又はジフェニルアルケンを用いることが開示されている。

しかし、臭素化イソシアヌレートは、HBCDまたはテトラブロモビスフェノールA-（2,3-ジブロモ-2-メチルプロピルエーテル）に比べ、難燃性付与効果が劣るため、添加量を増やした上で、更にジフェニルアルカン等の難燃助剤を添加することが必要となるが、このジフェニルアルカンは押出条件下での熱安定性が不十分であり、熱安定性において改善の余地を残すものである。

【0008】

30

また、特許文献3、4には、ポリスチレン臭素化ブタジエンコポリマー・タイプの難燃剤が提案されている。この難燃剤は、難燃性付与効果が高いといった利点を有するものである。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】特開2005-139356号公報

【特許文献2】特開2003-292664号公報

【特許文献3】特開2009-516019号公報

【特許文献4】特開2012-512942号公報

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

しかし、押出発泡体にJIS A9511（2006R）の難燃規格をクリアするような高度な難燃性を付与するためには、その添加量を基材ポリスチレン系樹脂に対して少なくとも3重量部以上とする必要がある。さらに、上記代替難燃剤を発泡を阻害しない範囲において多量に添加しても、十分な酸素指数（具体的には26以上）を有する発泡体を得ることはできなかった。

【0011】

本発明は、前記問題点に鑑み、高度な難燃性及び十分な酸素指数を有する発泡体を得る

50

ことができ、しかも基材樹脂であるポリスチレン系樹脂の分解による分子量の低下を抑制された、ポリスチレン系樹脂押出発泡体の製造方法を提供することを、その課題とするものである。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明によれば、以下に示すポリスチレン系樹脂押出発泡体の製造方法が提供される。
 <1>ポリスチレン系樹脂、難燃剤及び発泡剤を押出機に供給し、これらを押出機にて混練してなる発泡性溶融樹脂組成物を押出して押出発泡体を製造する方法において、難燃剤が、(1a)ポリスチレン-臭素化ポリブタジエンブロック共重合体と(1b)2,3-ジブロモプロピル基を有する有機化合物とを含む臭素系難燃剤と(2)ポリ(1,4-ジイソプロピルベンゼン)とを含有することを特徴とする<1>に記載のポリスチレン系樹脂押出発泡体の製造方法。

<2>(1a)ポリスチレン-臭素化ポリブタジエンブロック共重合体と(2)ポリ(1,4-ジイソプロピルベンゼン)との重量比が100:1~100:20であることを特徴とする<1>に記載のポリスチレン系樹脂押出発泡体の製造方法。

<3>(1a)ポリスチレン-臭素化ポリブタジエンブロック共重合体と(1b)2,3-ジブロモプロピル基を有する有機化合物とを含む臭素系難燃剤の添加量が、ポリスチレン系樹脂100重量部に対して1重量部以上3重量部未満であることを特徴とする<1>又は<2>に記載のポリスチレン系樹脂押出発泡体の製造方法。

<4>難燃剤が、更に(3)エポキシ系熱安定剤、リン系熱安定剤、ヒンダードフェノール系熱安定剤及びヒンダードアミン系熱安定剤から選ばれた少なくとも一種以上の熱安定剤を含有することを特徴とする<1>~<3>のいずれかに記載のポリスチレン系樹脂押出発泡体の製造方法。

<5>(1a)ポリスチレン-臭素化ポリブタジエンブロック共重合体に(3)熱安定剤を配合して混練してなる溶融混練物を押出機に供給することを特徴とする<4>に記載のポリスチレン系樹脂押出発泡体の製造方法。

<6>発泡剤が、(A)炭素数3~5の飽和脂肪族炭化水素10~80モル%と、(B)塩化メチル、塩化エチル、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、エチルメチルエーテル、メタノール、エタノール、水、及び二酸化炭素の中から選択される1種又は2種以上の発泡剤90~20モル%〔但し、(A)発泡剤と(B)発泡剤との合計量は100モル%〕からなることを特徴とする<1>~<5>のいずれかに記載のポリスチレン系樹脂押出発泡体の製造方法。

<7>(1a)ポリスチレン-臭素化ポリブタジエンブロック共重合体と(2)ポリ(1,4-ジイソプロピルベンゼン)とを含有するポリスチレン系樹脂押出発泡体を加熱融解して得られる再生ポリスチレン系樹脂組成物をさらに押出機に供給することを特徴とする<1>~<6>のいずれかに記載のポリスチレン系樹脂押出発泡体の製造方法。

<8>(1b)2,3-ジブロモプロピル基を有する有機化合物が、トリス(2,3-ジブロモプロピル)イソシアヌレートであることを特徴とする<1>~<7>のいずれかに記載のポリスチレン系樹脂押出発泡体の製造方法。

【発明の効果】

【0013】

本発明においては、(1a)ポリスチレン-臭素化ポリブタジエンブロック共重合体と(1b)2,3-ジブロモプロピル基を有する有機化合物とを含む臭素系難燃剤に対して、難燃助剤として(2)ポリ(1,4-ジイソプロピルベンゼン)を含有させた難燃剤を用いたことから、高度な難燃性及び十分な酸素指数を有する発泡体を得ることができ、しかも該難燃剤が押出時には熱安定性に優れるため、基材樹脂であるポリスチレン系樹脂の分解による分子量の低下が抑制された、外観の不具合のないポリスチレン系樹脂押出発泡体を製造することができる。

さらに、(1a)ポリスチレン-臭素化ポリブタジエンブロック共重合体は、ポリスチレン系樹脂の加工温度付近で樹脂を着色させやすく、押出後の発泡体が変色したり、再生

10

20

30

40

50

原料を製造する際、押出温度、滞留時間などの押出条件が変わると、再生原料が褐色に変色したりすることがあるが、該難燃剤を用いることで、配合される臭素系難燃剤を減量しても、高度な難燃性及び十分な酸素指数を有する押出発泡体を得ることができるので、該押出発泡体又はその端材やスクラップを加熱溶融しリサイクル原料として再利用する際にもリサイクル原料の分子量の低下や変色が抑制できる効果を有する。

【発明を実施するための形態】

【0014】

以下、本発明のポリスチレン系樹脂押出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押出発泡体の製造方法は、ポリスチレン系樹脂と難燃剤と発泡剤を混練して得られる発泡性溶融樹脂組成物を押出発泡する押出発泡体の製法が採用される。具体例としては、ポリスチレン系樹脂、難燃剤、必要に応じて気泡調整剤やその他の添加剤、再生ポリスチレン系樹脂組成物などを押出機に供給して、加熱、混練し、更に発泡剤を該押出機中に圧入して供給し、混練して得られた発泡性ポリスチレン系樹脂溶融組成物を、フラットダイを通して高圧の押出機内より低圧域（通常は大気中）に押出して発泡させ、該ダイの出口に配置された成形型〔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設置された上下2枚のポリテトラフルオロエチレン樹脂等からなる板で構成されるもの（以下、ガイダーとも言う。）〕や成形ロール等の成形具を通過させることによって板状に成形して、ポリスチレン系樹脂押出発泡体（以下、単に押出発泡体ともいう。）を製造する方法が挙げられる。本発明の製造方法においては、後述する特定の難燃剤を用いる以外の基本的な製造方法は、従来公知の押出発泡体の製造方法を利用できる。

【0015】

本発明において押出機に供給さ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-アクリル酸共重合体、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-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-ブタジエン共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体、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。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としては、本発明の目的、効果が達成される範囲内において、その他の重合体を混合した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、あるいは2種以上の混合物）、ポリブロピレン系樹脂（ブロピレン単独重合体及びブロピレン単位成分含有量が50モル%以上のブロピレン共重合体の群から選択される1種、あるいは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-イソブレン-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-イソブレン-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、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】

後記するように、前記ポリスチレン系樹脂のほかに、その特性を阻害しない範囲で、再生ポリスチレン系樹脂組成物を配合してもよい。このような再生ポリスチレン系樹脂組成物としては、本発明方法で製造される、（1a）ポリスチレン-臭素化ポリブタジエンブロック共重合体と（2）ポリ（1,4-ジイソプロピルベンゼン）とを含むポリスチレン

系樹脂押出発泡体を加熱融解して得られる再生ポリスチレン系樹脂組成物などを挙げることができる。

【0018】

本発明においては、(A)炭素数3～5の飽和脂肪族炭化水素と以下に示す(B)他の発泡剤とを含有する混合発泡剤を用いることが、背景技術に記載した観点から好ましい。

【0019】

前記(A)炭素数3～5の飽和脂肪族炭化水素としては、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、シクロペンタンなどが挙げられる。

上記の(A)飽和脂肪族炭化水素は、単独または2種以上混合して使用することができる。 10

前記(A)飽和脂肪族炭化水素の中では、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。

【0020】

(B)他の発泡剤としては、有機系物理発泡剤、及び無機系物理発泡剤を用いることができる。

前記有機系物理発泡剤としては、例えば、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、エチルメチルエーテル、ジ-n-ブチルエーテル、ジイソプロピルエーテルなどのエーテル類、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アルコール類、蟻酸メチル、蟻酸エチル、蟻酸プロピル、蟻酸ブチルなどの蟻酸エステル類、塩化メチル、塩化工チルなどの塩化アルキル類などが挙げられる。また、オゾン破壊係数が0、かつ地球温暖化係数の小さいトランス-1,3,3,3-テトラフルオロプロペン、シス-1,3,3,3-テトラフルオロプロペン、1,1,1,2-テトラフルオロプロペンなどのフッ化不飽和炭化水素を用いることもできる。 20

前記無機系物理発泡剤としては、例えば水、二酸化炭素、窒素などが挙げられる。

上記の(B)他の発泡剤は、単独または2種以上混合して使用することができる。

【0021】

前記(B)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、塩化メチル、塩化工チル、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、エチルメチルエーテル、メタノール、エタノール、水、二酸化炭素が好ましい。 30

【0022】

前記混合発泡剤においては、(A)飽和脂肪族炭化水素の配合割合が10～80モル%であり、(B)他の発泡剤の配合割合が90～20モル%〔但し、(A)発泡剤と(B)発泡剤との合計量は100モル%〕であることが好ましい。配合割合がこの範囲内の混合発泡剤を使用することにより、安全かつ安定的に高発泡倍率の押出発泡体の製造することができるようになると共に断熱性、難燃性に優れた押出発泡体を製造する上で好ましい。かかる観点から、(A)飽和脂肪族炭化水素30～70モル%と(B)他の発泡剤70～30モル%〔但し、(A)発泡剤と(B)発泡剤との合計量は100モル%〕とを含有する混合発泡剤がより好ましい。 40

【0023】

本発明における発泡剤の添加量は、発泡性溶融樹脂組成物1kg中に、0.5～2.5モルとなるように添加することが好ましく、0.8～2.0モルがより好ましい。

【0024】

本発明においては、難燃剤として、(1a)ポリスチレン-臭素化ポリブタジエンブロック共重合体と(1b)2,3-ジブロモプロピル基を有する有機化合物とを含む臭素系難燃剤と(2)ポリ(1,4-ジイソプロピルベンゼン)を用いることを特徴とする。

【0025】

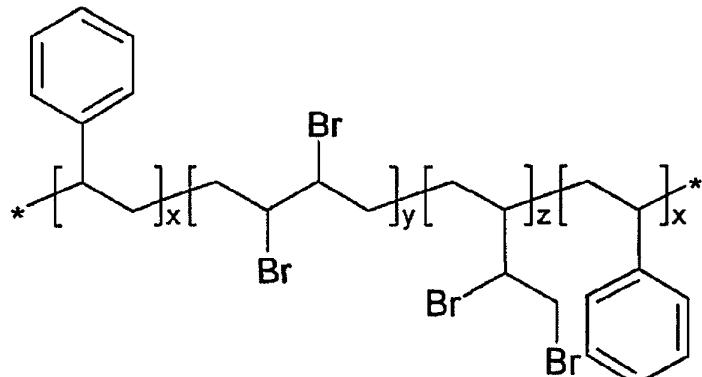
本発明において臭素系難燃剤として用いる前記(1a)のポリスチレン-臭素化ポリブ

50

タジエンプロック共重合体それ自体は従来公知のものであり、たとえば特許文献3や4で開示されるものがそのまま使用できる。

本発明で用いるポリスチレン-臭素化ポリブタジエンプロック共重合体は下記一般式で表することができる。

【化1】



10

(式中、X, Y及びZは、正の整数である。)

このようなポリスチレン-臭素化ポリブタジエン共重合体は、たとえばポリスチレン-ポリブタジエンプロック共重合体を臭素化することにより製造される。

【0026】

20

本発明で好ましく用いられるポリスチレン-臭素化ポリブタジエン共重合体としては、Chemtura社のEmerald 3000、ICL-IP社のFR122Pなどの市販品を挙げられる。

【0027】

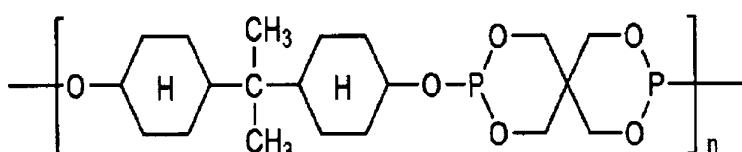
本発明では、(1a)、(1b)の臭素系難燃剤の難燃助剤として、(2)ポリ(1,4-ジイソプロピルベンゼン)を用いる。

【0028】

このポリ(1,4-ジイソプロピルベンゼン)が下記の構造式で表され、それ自体公知の化合物である。

【化2】

30



【0029】

HBCDの代替難燃剤として最近注目されている(1a)のポリスチレン-臭素化ポリブタジエンプロック共重合体系難燃剤は、前記したように、つぎのような問題点を有するものであった。

40

(a)多量に添加することにより、JIS A9511の難燃規格をクリアするポリスチレン系樹脂押出発泡体を得ることは可能ではあるが、高い酸素指数LOI(具体的には26以上)を有する発泡体を得ることが困難である。

(b)多量添加により、押出時(押出発泡時、リペレット時)にポリスチレン系樹脂が黄色や褐色などに着色してやすく、再生原料として使用することが難しい。

(c)少量の添加により、着色現象は抑制できるものの難燃性に優れた発泡体を得ることができない。

【0030】

本発明者等は、上記問題点を解決するために鋭意検討した結果、(1a)のポリスチレン-臭素化ポリブタジエンプロック共重合体と(1b)2,3-ジブロモプロピル基を有

50

する有機化合物との難燃助剤として、(2)ポリ(1,4-ジイソプロピルベンゼン)を選定使用すると、意外なことに、高度な難燃性及び十分な酸素指数を有する発泡体を得ることができることを知見した。さらに、配合される(1a)の難燃剤がたとえ少量であっても、高度な難燃性及び十分な酸素指数を有する発泡体を得ることができるので、この場合には、基材樹脂であるポリスチレン系樹脂の着色が抑制され、再生原料としても使用可能な、ポリスチレン系樹脂押出発泡体が得られ、(1a)のポリスチレン-臭素化ポリブタジエンブロック共重合体系難燃剤の有する上記問題点が一挙に解消されることを知見した。

【0031】

この理由は現時点では定かではないが、つぎのように考えている。

10

一般に、臭素系難燃剤に用いられる難燃助剤は、熱によって分解しラジカルを発生させ、臭素系難燃剤の臭素を早いタイミングで引き抜きその難燃性を向上させる機能を有する。

【0032】

この種の難燃助剤としては、従来、2,3-ジメチル-2,3-ジフェニルブタン(ジクミルともいう)が常用されており、その50%加熱重量減少温度は200程度である。

【0033】

これに対して、本発明で用いるポリ(1,4-ジイソプロピルベンゼン)は50%加熱重量減少温度が211であり、上記ジクミルよりもその熱分解温度が高く、押出時には熱安定性に優れており、しかも熱分解した際には多量のラジカルが発生する特性を有しており、かかる特性が難燃剤である、(1a)のポリスチレン-臭素化ポリブタジエンブロック共重合体に特異的に作用し、かかる難燃剤の難燃性と押出時の熱安定性の向上が図られるものと推定している。

20

【0034】

(1a)ポリスチレン-臭素化ポリブタジエンブロック共重合体と(2)ポリ(1,4-ジイソプロピルベンゼン)の配合割合に特に制約はないが、押出時の熱安定性と得られる発泡体の難燃性とのバランスをより向上させるという観点からみて、(1a):(2)の重量比を100:1~100:20とすることが好ましく、より好ましくは100:2~100:15、更に好ましくは100:3~100:12である。

30

【0035】

本発明では、(1a)のポリスチレン-臭素化ポリブタジエンブロック共重合体に対して難燃助剤として(2)のポリ(1,4-ジイソプロピルベンゼン)を含有させたことから、(1a)ポリスチレン-臭素化ポリブタジエンブロック共重合体を含む臭素系難燃剤の使用量を従来に比べ、大幅に減量することができる。

【0036】

(1a)のポリスチレン-臭素化ポリブタジエンブロック共重合体と(1b)2,3-ジブロモプロピル基を有する有機化合物とを含む臭素系難燃剤の添加量は、所望の難燃性により適宜決定されるものであるが、通常は、ポリスチレン系樹脂100重量部に対して、1~10重量部程度添加される。本発明では、上記した理由により、ポリスチレン系樹脂100重量部に対して、(1a)のポリスチレン-臭素化ポリブタジエンブロック共重合体と(1b)2,3-ジブロモプロピル基を有する有機化合物とを含む臭素系難燃剤の添加量を3重量部未満とした場合であっても、更に2.5重量部以下とした場合であっても、難燃性を維持しつつ熱安定性に優れたポリスチレン系樹脂押出発泡体を得ることが可能である。

40

【0037】

本発明においては、前記(1a)の難燃剤に他の難燃剤を混合して使用することができる。他の難燃剤として、例えば、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(

50

2,3-ジブロモ-2-メチルプロピルエーテル))に代表される2,3-ジブロモ-2-メチルプロピル基を有する有機化合物、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)、トリス(2,3-ジブロモプロピル)イソシアヌレートおよびトリス(2,3-ジブロモプロピル)シアヌレートに代表される2,3-ジブロモプロピル基を有する有機化合物、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その他の臭素化イソシアヌレート、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、五酸化ニアンチモン、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、赤リン系、ポリリン酸アンモニウム、オスファゼン、次亜リン酸塩等のリン系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。この配合量としては、0.1~5重量部、好ましくは0.2~3重量部である。
10

なお、本発明においては、前記(1a)の難燃剤の他に用いる難燃剤として、上記他の難燃剤の内の2,3-ジブロモプロピル基を有する有機化合物を(1b)として好適に用いることができる。

【0038】

本発明に係る難燃剤は、上記したように、(1a)ポリスチレン-臭素化ポリブタジエンブロック共重合体と(1b)2,3-ジブロモプロピル基を有する有機化合物とを含む臭素系難燃剤と(2)ポリ(1,4-ジイソブロピルベンゼン)とを含有するものであるが、更に(3)熱安定剤を含有することが好ましい。

(3)熱安定剤としては、エポキシ系安定剤、リン系安定剤、ヒンダードフェノール系安定剤及びヒンダードアミン系安定剤から選ばれる一種以上のものが挙げられる。これらの熱安定剤の総配合量は、ポリスチレン-臭素化ポリブタジエンブロック共重合体100重量部に対して、5~30重量部とすることが好ましく、より好ましくは10~25重量部である。

また、予め、(1a)ポリスチレン-臭素化ポリブタジエンブロック共重合体に、上記(3)熱安定剤を配合し溶融混練して難燃剤溶融混練物とし、この難燃剤溶融混練物を押出機に供給することが好ましい。

難燃剤溶融混練物として押出機に供給することにより、押出時の押出発泡体の変色や黒点の発生、又は該押出発泡体を溶融再生した際の再生原料の変色や黒点の発生をより効果的に抑制することができる。臭素系難燃剤と熱安定剤との溶融混練時の樹脂温度は、概ね200以下、好ましくは190以下とする。溶融混練時の樹脂温度の下限は特に制限されることは無いが、安定して臭素系難燃剤と熱安定剤とを溶融混練するためには概ね140以上とすることが好ましく、150以上とすることが好ましい。

【0039】

前記エポキシ系安定剤としては、ノボラック型またはビスフェノール型が好ましい。ビスフェノール型エポキシ系化合物としては、特に臭素化ビスフェノールA型エポキシ化合物、所謂臭素化工ポキシ化合物が好ましい。

【0040】

前記リン系安定剤としては、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(2,6-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、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、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、テトラキス(2,4,-ジ-t-ブチルフェニル)[1,1-ビフェニル]-4,4'-ジイルビスホスフォナイト、ビス(ノニ

10

20

30

40

50

ルフェニル) ペンタエリスリトールジホスファイト、ビスステアリルペンタエリスリトールジホスファイト、2,2'-メチレンビス(4,6-ジ-t-ブチル-1-フェニルオキシ)(2-エチルヘキシルオキシ)ホスホラス、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などがあげられる。これらは、単独または2種以上を組み合わせて用いてもよい。これらのうちでも、押出安定性の点から、トリス(2,4-ジ-t-ブチルフェニル)ホスファイトまたはビス(2,6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェニル)10 ペンタエリスリトール-ジホスファイトが好ましい。

【0041】

前記ヒンダードフェノール系安定剤としては、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)プロピオネート]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-ドロキシフェニル)プロピオネート]、ペンタエリスリトールテトラキス[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。

これらは、単独または2種以上を組み合わせて用いてもよい。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-t-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。

【0042】

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あげられる。これらは、単独または2種以上を組み合わせて用いてもよい。これらのうちでも、難燃性に関して消炎を早める効果、および押出発泡体の耐熱性を低下させない点から、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ラート、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。

【0043】

本発明の製造方法において、発泡性溶融樹脂組成物には、難燃剤以外に、押出発泡体の平均気泡径を調整するために気泡調整剤を添加することができる。気泡調整剤としては、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、クレー、酸化アルミニウム、ベントナイト、ケイソウ土等の無機物が例示される。また、本発明において該気泡調整剤は2種以上組合せて用いることもできる。前記各種の気泡調整剤の中で、得られる発泡体の気泡径の調整が容易で気泡径を小さくし易い等の理由でタルクが好適に用いられ、特に、粒子径の細かい平均粒径(光透過遠心沈降法による50%粒径)が0.5~75μmのタルクが好ましい。

【0044】

該気泡調整剤の添加量は、ポリスチレン系樹脂100重量部に対して0.01~7.5

10

20

30

40

50

重量部、更に0.1～5重量部の割合で添加されることが好ましい。

【0045】

本発明の製造方法においては、前記気泡調整剤、難燃剤以外にも、本発明の目的、効果を妨げない範囲において、グラファイト、ハイドロタルサイト、カーボンブラックやアルミニウム等の断熱性向上剤、着色剤、酸化防止剤、充填剤、滑剤等の各種添加剤を適宜添加することができる。尚、上記難燃剤、気泡調整剤や、着色剤等の各種添加剤は、ポリスチレン等の熱可塑性樹脂を基材とするマスターバッチとして添加してもよい。

【0046】

本発明により得られる押出発泡体の密度は、優れた断熱性と機械的強度の観点から、20～60kg/m³、更に22～50kg/m³であることが好ましく、厚みは、5～150mm、更に15～100mmであることが好ましい。

10

【0047】

本発明の方法によって製造されるポリスチレン系樹脂押出発泡体において、厚み方向の平均気泡径は、より高い断熱性を有する発泡体とする上で0.8mm以下、更に0.5mm以下であることが好ましい。尚、該気泡径が小さすぎる場合は、厚みが厚く、低見掛け密度の板状の押出発泡体を得ること自体が難しい。かかる観点から、厚み方向の平均気泡径は0.05mm以上、更に0.06mm以上、特に0.07mm以上であることが好ましい。

【0048】

上記厚み方向の平均気泡径の測定方法は次のとおりである。まず、押出発泡体を幅方向に3等分し、分割した各測定用サンプルの幅方向中央部付近の幅方向垂直断面（押出発泡体の押出方向と直交する垂直断面）の顕微鏡拡大写真を得る。次いで、該拡大写真上において発泡体の厚み方向に沿って押出発泡体の全厚みに亘る直線を引き、その直線と交差する気泡の数を計数し、直線の長さ（当然のことながら、この長さは拡大写真上の直線の長さではなく、写真の拡大率を考慮した直線の長さを指す。）を計数された気泡の数で割ることによって、各直線上に存在する気泡の平均径Tn（直線の長さ／該直線と交差する気泡の数）を求め、求められた3箇所の平均径Tnの算術平均値を厚み方向の平均気泡径T（mm）とする。なお、押出発泡体の全厚みが1枚の顕微鏡拡大写真に納まらない場合には、数枚に分けて撮影すればよい。

20

【0049】

本発明においては、前記押出発泡体を加熱融解して得られる再生ポリスチレン系樹脂組成物を、バージン原料のポリスチレン系樹脂、難燃剤と共に押出機中にて加熱、混練し、更に発泡剤を該押出機中に圧入し、混練して得られる発泡性溶融樹脂組成物を押出発泡することにより、押出発泡体を製造することができる。本発明の押出発泡体は、前記難燃剤（1a）及び（2）を用いて製造されたものであり、押出時の熱安定性に優れているものであることから、その再生原料（再生ポリスチレン系樹脂組成物）は回収時における分子量低下、黄変の程度が少ないものである。従って、該回収原料を用いることにより、前記押出発泡体を低コストで製造することができる。前記再生ポリスチレン系樹脂組成物は、前記押出発泡体を破碎・粉碎したものや前記押出発泡体を製造する際に発生する切削屑などを押出機にて溶融混練することによって得ることができ、取扱い性の観点からペレット化したものであることが好ましい。なお、溶融混練時の樹脂温度は、発泡体を構成するポリスチレン系樹脂を押出可能な温度以上でかつ、樹脂分子の劣化が生じないような温度、例えば200～230とするのが好ましい。

30

【実施例】

【0050】

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。

40

【0051】

実施例及び比較例の押出発泡板を得るために、以下に示す装置及び材料を用いた。

[押出装置]

50

内径 65 mm の第 1 押出機と内径 90 mm の第 2 押出機が直列に連結されており、発泡剤注入口が第 1 押出機の終端付近に設けられており、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が第 2 押出機の出口に連結され、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賦形装置（ガイダー）が付設された装置を用いた。

【 0052 】

[ポリスチレン系樹脂]

(i) P S 1 : ポリスチレン（重量平均分子量 27 万）

(ii) R P S 1 : 再生ポリスチレン系樹脂組成物

参考例 1 で得られたポリスチレン系樹脂押出発泡板を破碎し、その破碎物を内径 90 mm 10
m、 $L/D = 50$ の単軸押出機に供給して最高温度 220 度で混練し、その溶融樹脂を吐出量 250 kg / hr でストランド状に押し出し、ペレット状にカットすることにより再生 P S 樹脂組成物のペレット (R P S 1) を得た。

【 0053 】

[難燃剤]

臭素系難燃剤としては、下記表 1 に示すものを用いた。なお、表中の臭素含有量は、 JIS K 7392 : 2009 に準じて測定された値である。

【表1】

略号	種類	メーカー	製品名	臭素含有量(%)
臭素系難燃剤A	ポリスチレン-臭素化ポリブタジエンブロック共重合体	ケムチュラ	Emerald3000	65
臭素系難燃剤B	臭素化イソシアヌレート:トリス(2,3-ジブロモプロピル)イソシアヌレート	(株)鈴裕化学	FCP660	66

10

20

30

40

【0054】

[熱安定剤]

(i) ノボラック型エポキシ系安定剤: DIC製、商品名「EPICLON N680」 50

(ii) リン系安定剤：A D E K A 製、商品名「P E P 3 6」（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）

(iii) ヒンダードフェノール系安定剤：B A S F 製、商品名「I r g a n o x 1 0 1 0」（ペンタエリスリトールテトラキス[3-(3,5-ジ-*t*er t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]）

【0055】

【難燃助剤】

難燃助剤としては、下記表2に示すものを用いた。

【表2】

	種類	メーカー
難燃助剤a	ポリ(1,4-ジイソプロピルベンゼン)	UNITED INITIATORS
難燃助剤b	2,3-ジメチル-2,3-ジフェニルブタン	日油株

10

【0056】

【気泡調整剤】

タルク（松村産業製、ハイフィラー#12）

【0057】

（参考例1）

（ポリスチレン系樹脂押出発泡体の製造）

20

前記第1押出機に、表3に示す配合量となるように上記した、ポリスチレン系樹脂（PS1）、臭素系難燃剤A、さらに臭素系難燃剤A100重量部に対してノボラック型エポキシ系安定剤10重量部、リン系安定剤5重量部、ヒンダードフェノール系安定剤5重量部、難燃助剤aからなる難燃剤、及び気泡調整剤（タルク）を供給し、第1押出機内で220まで加熱して、これらを混練し、第1押出機の先端付近に設けられた物理発泡剤注入口から、表3に示す配合組成の物理発泡剤の所要量を供給した。

なお、上記臭素系難燃剤A、ノボラック型エポキシ系安定剤、リン系安定剤、ヒンダードフェノール系熱安定剤は、これらを二軸押出機（内径20mm、L/D=48）に供給し、溶融混練部の最高温度190、押出時の樹脂温度175となるように温度を調整して、吐出10kg/hrでストランド状に押出し、ペレット状にカットすることにより作製した難燃剤溶融混練物1として、前記押出機に供給した。

30

【0058】

そして、第1押出機内でさらに混練した発泡性溶融樹脂組成物を、続く第2押出機に供給して樹脂温度を、表3に示すような発泡適性温度（表3では発泡樹脂温度と表記した。この発泡樹脂温度は押出機とダイとの接合部の位置で測定された発泡性溶融樹脂組成物の温度である）に調整した後、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ダー内に押し出し、発泡させながらガイダー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押出発泡体を製造した。

【0059】

参考例1で得られたポリスチレン系樹脂押出発泡体の、見掛け密度、厚み、独立気泡率、厚み方向平均気泡径、難燃性、重量平均分子量、再生樹脂の重量平均分子量、着色性を表3に示す。

40

【0060】

（参考例2～4、実施例1、2）

臭素系難燃剤および難燃助剤を表3に記載の割合に代えた以外は参考例1と同様にして参考例2～4、実施例1、2のポリスチレン系樹脂押出発泡体を製造した。なお、臭素系難燃剤Aは上記難燃剤溶融混練物1として押出機に供給し、臭素系難燃剤Bはそのまま押出機に供給した。

実施例2～6で得られたポリスチレン系樹脂押出発泡体の、見掛け密度、厚み、独立気泡率、厚み方向平均気泡径、難燃性、重量平均分子量、再生樹脂の重量平均分子量、着色

50

性を表3に示す。

【0061】

(参考例5)

ポリスチレン系樹脂PS1のほかに、再生ポリスチレン系樹脂RPS1を用い、臭素系難燃剤および難燃助剤を表3に記載の割合に代えた以外は参考例1と同様にして参考例5のポリスチレン系樹脂押出発泡体を製造した。なお、臭素系難燃剤、難燃助剤及び気泡調整剤の添加量は、ポリスチレン系樹脂「PS1」100重量部に対する値である。

参考例5で得られたポリスチレン系樹脂押出発泡体の、見掛け密度、厚み、独立気泡率、厚み方向平均気泡径、難燃性、重量平均分子量、再生樹脂の重量平均分子量、着色性を表3に示す。

10

【0062】

(比較例1)

難燃助剤aを用いない以外は参考例1と同様にして比較例1のポリスチレン系樹脂押出発泡体を製造した。

比較例1で得られたポリスチレン系樹脂押出発泡体の、見掛け密度、厚み、独立気泡率、厚み方向平均気泡径、難燃性、重量平均分子量、再生樹脂の重量平均分子量、着色性を表4に示す。

【0063】

(比較例2)

臭素系難燃剤Aの添加量を表4に記載の割合に代えた以外は比較例1と同様にして比較例2のポリスチレン系樹脂押出発泡体を製造した。

20

比較例2で得られたポリスチレン系樹脂押出発泡体の、見掛け密度、厚み、独立気泡率、厚み方向平均気泡径、難燃性、重量平均分子量、再生樹脂の重量平均分子量、着色性を表4に示す。

【0064】

(比較例3)

比較例3において、表4に示す割合の難燃助剤bを添加した以外は比較例1と同様にして比較例3のポリスチレン系樹脂押出発泡体を製造した。

比較例3で得られたポリスチレン系樹脂押出発泡体の、見掛け密度、厚み、独立気泡率、厚み方向平均気泡径、難燃性、重量平均分子量、再生樹脂の重量平均分子量、着色性を表4に示す。

30

【0065】

(比較例4)

比較例4において、表4に示す割合の難燃助剤bを添加した以外は比較例1と同様にして比較例4のポリスチレン系樹脂押出発泡体を製造した。

比較例4で得られたポリスチレン系樹脂押出発泡体の、見掛け密度、厚み、独立気泡率、厚み方向平均気泡径、難燃性、重量平均分子量、再生樹脂の重量平均分子量、着色性を表4に示す。

【0066】

【表3】

		参考例1	参考例2	参考例3	参考例4	実施例1	実施例2	参考例5
製造条件	ポリスチレン系樹脂	種類 Mw($\times 10^4$)	PS1 27.0	PS1 27.0	PS1 27.0	PS1 27.0	PS1 27.0	PS1 27.0
	重量部	重量部 Mw($\times 10^4$)	100 -	100 -	100 -	100 -	100 -	100 -
	再生ポリスチレン系 樹脂組成物	種類 Mw($\times 10^4$)	- -	- -	- -	- -	- -	RPS1 24.0
	(難燃剤溶融混練物1)	重量部 重量部	2.4 2.0	2.4 2.0	2.4 2.0	2.4 2.0	1.9 1.6	1.0 0.8
	臭素系難燃剤A	重量部 重量部	- -	- -	- -	- -	- -	- 45
	臭素系難燃剤B	重量部 重量部	- -	- -	- -	- -	0.8 0.8	1.6 1.6
	難燃助剤a	重量部 難燃助剤の比*	0.1 -	0.2 5	0.4 10	0.2 20	0.2 10	0.2 8.3
	難燃助剤の比*	重量部 重量部	2.1 1.5	2.2 1.5	2.4 1.5	2.2 1.0	2.6 1.5	2.2 1.5
	総添加量 気泡調整剤	イソブタン mol/kg	0.58 0.58	0.58 0.58	0.58 0.58	0.58 0.58	0.58 0.58	0.58 0.58
	発泡剤	塩化メチル 二酸化炭素 水	0.65 -	0.65 -	0.65 -	- 0.36	0.65 -	0.65 -
押出 発泡体	発泡樹脂温度	°C	123	123	123	121	123	123
	吐出量	kg/hr	70	70	70	70	70	70
	ダイ压	MPa(G)	4.4	4.4	4.4	7.5	4.4	4.4
	見掛け密度	kg/m ³	35	35	35	35	35	35
	厚み	mm	50	50	50	50	50	50
難燃性評価	独立気泡率	%	95	95	95	95	95	95
	厚み方向平均気泡径	mm	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18
	JIS A9511	秒	1.4	1.2	2.0	1.2	1.0	1.2
	重量平均分子量	LOI Mw($\times 10^4$)	26.5 24.4	26.5 25.4	26.0 24.0	26.5 25.4	27.0 23.8	26.5 23.6
再生樹脂	重量平均分子量	Mw($\times 10^4$)	24.0 -	24.4 ○	22.5 ○	24.4 ○	22.6 ○	24.0 ○
	色							

*臭素系難燃剤合計100重量部に対する難燃助剤の添加量(重量部)

【0067】

【表4】

		種類	比較例1		比較例2		比較例3		比較例4	
製造条件	基材樹脂		PS1	PS1	PS1	PS1	PS1	PS1	PS1	PS1
	$M_w (\times 10^4)$	27.0	27.0	27.0	27.0	27.0	27.0	27.0	27.0	
	(難燃剤溶融混練物1)	重量部	100	100	100	100	100	100	100	100
		重量部	2.4	3.6	2.4	3.6	2.4	3.6	2.4	3.6
	臭素系難燃剤A	重量部	2	3	2	3	2	3	2	3
		重量部	-	-	-	-	0.2	0.2	0.2	0.2
	難燃助剤b	重量部	-	-	-	-	10	10	10	10
		難燃助剤の比*	-	-	-	-	10	10	10	10
	総添加量	重量部	2.0	3.0	2.0	3.0	2.2	3.2	2.2	3.2
	気泡調整剤	重量部	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	発泡剤	イソブタン	mol/kg	0.58	0.58	0.58	0.58	0.58	0.58	0.58
		塩化メチル	mol/kg	0.65	0.65	0.65	0.65	0.65	0.65	0.65
	発泡樹脂温度	°C		123	123	123	123	123	123	123
	吐出量	kg/hr		70	70	70	70	70	70	70
	ダイ压	MPa(G)		4.4	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4
	見掛け密度	kg/m³		35	35	35	35	35	35	35
	押出 発泡体	厚み	mm	50	50	50	50	50	50	50
	独立気泡率	%		95	95	95	95	95	95	95
	厚み方向平均気泡全	mm		0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18
	難燃性評価	JIS A9511 LOI	秒	5.7	2.0	2.0	3.5	3.5	3.5	3.5
	重量平均分子量	$M_w (\times 10^4)$	%	24.5	25.5	25.5	25.0	25.0	25.0	26.0
	重量平均分子量	$M_w (\times 10^4)$		24.6	24.0	24.0	23.7	23.7	23.7	23.0
	再生樹脂	色	-	○	○	○	○	○	○	×

*臭素系難燃剤合計100重量部に対する難燃助剤の添加量(重量部)

【0068】

表3～4に示す押出発泡体の各種物性の測定方法及び評価方法は以下のとおりである。

【0069】

(見掛け密度)

押出発泡体の見掛け密度は、次のようにして求めた。得られた押出発泡体の幅方向の中央部、両端部付近から $50 \times 50 \times 40$ 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。

【0070】

(厚み)

押出発泡体の幅方向中央部付近において、等間隔に5点の厚みを測定し、それらの測定値の算術平均値を押出発泡体の厚み(mm)とした。

【0071】

(独立気泡率)

押出発泡体の独立気泡率は、次のようにして求めた。まず、押出発泡体を幅方向に5等分し、それらの中央部付近から $25 \times 25 \times 20$ mmのサイズに成形表皮を持たないカットサンプル(計5個)を切り出した。次に、ASTM-D2856-70の手順

C に従って、各カットサンプルの真の体積 V_x を測定し、下記(1)式により独立気泡率 S (%) を計算し、それら計算値の算術平均値を押出発泡体の独立気泡率とした。なお、測定装置として東芝ベックマン株式会社の空気比較式比重計 930 型を使用した。

【0072】

$$S (\%) = (V_x - W / \quad) \times 100 / (V_a - W / \quad) \quad (1)$$

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 (cm³) (押出発泡体のカットサンプルを構成する樹脂組成物の容積と、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形寸法から算出されたカットサンプルの見掛け上の体積 (cm³)

W : 測定に使用されたカットサンプル全重量 (g)

: 押出発泡体を構成する樹脂組成物の密度 (g/cm³)

【0073】

(厚み方向の平均気泡径)

前記方法により、各部位の厚み方向の平均気泡径を測定し、それらの測定値の算術平均値を押出発泡体の平均気泡径 (mm) とした。

【0074】

(難燃性評価 - JIS A9511)

製造直後の押出発泡体を気温 23 、相対湿度 50 % の部屋に移し、その部屋で 4 週間放置した後、押出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、押出発泡体の難燃性を評価した。

【0075】

(難燃性評価 - LOI - 酸素指数)

製造直後の押出発泡体を気温 23 、相対湿度 50 % の部屋に移し、その部屋で 4 週間放置した後、押出発泡体から試験片を切り出し、 JIS K7201-2 : 2007 に準拠して測定し、難燃性を評価した。点火器の熱源の種類は、液化石油ガス (LPG) を使用し、点火手順は A 法を使用し、試験片を試験機内の所定の位置に自立させて行った。試験場所の温度は 23 、湿度 50 % で行った。

【0076】

(押出発泡体の重量平均分子量、再生樹脂の重量平均分子量)

それぞれの実施例にて得られた発泡体、及び発泡体をリサイクル用の押出機にて溶融しリペレット化したものの重量平均分子量を測定した。リペレットは、得られた発泡体を押出機に供給可能な大きさに破碎し、その破碎物を内径 9.0 mm 、 L / D = 50 の単軸押出機に供給して最高温度 220 で溶融混練し、その溶融樹脂を吐出量 250 kg/h でストランド状に押し出し、ペレット状にカットすることによって行なった。

重量平均分子量は、発泡体 10 mg 又はスチレン系樹脂 10 mg を THF (テトラヒドロフラン) 10 mL に溶解させ、 GPC (ゲルパーキエーションクロマトグラフ) 法により測定し、標準ポリスチレンで校正した値である。上記 GPC 分析は、使用機器：東ソー (株) 製、 SC-8020 型、カラム：昭和電工 (株) 製、 Shodex AC-80M 2 本を直列に連結、カラム温度： 40 、流速： 1.0 mL/min 、検出器：東ソー (株) 製、紫外可視光検出機 UV-8020 型、を用いて測定した。

【0077】

(着色性)

再生樹脂の黄変度を以下の基準により評価した。まず、 180 に加熱したヒートプレス機を用いて、再生樹脂をプレス加工して、縦 × 横 × 厚み = 40 × 40 × 2 mm の板状の試験片を作製した。分光式色差計 (日本電色工業株式会社製 SE-2000) を用いて ASTM D1925 に基づき反射法にて該試験片の YI 値 (イエローインデックス) を測定することにより評価した (n = 3) 。

: YI 値が 10 未満

：Y I 値が 10 ~ 15
×：Y I 値が 15 を超える

【0078】

実施例 1、2 の結果は、本発明方法によれば、たとえ配合される臭素系難燃剤が少量であっても、J I S A 9511 の規格による燃焼試験が極めて良好でありかつ、十分な酸素指数（具体的には L O I 値：26.5 ~ 27.0 %）を有する発泡体を得ることができ、しかもこの発泡体は押出加工時の熱安定性に優れ、基材樹脂であるポリスチレン系樹脂の分解による分子量の低下や変色を抑制された、リサイクル特性に優れたポリスチレン系樹脂押出発泡体であることを示している。

【0079】

比較例 1 は実施例 1、2 と対比されるものであって、難燃助剤 a を使用しない例である。この比較例 1 では、再生樹脂の着色性は × と少ないもの、J I S 規格による燃焼試験が極めて悪く（具体的には 5.7）また、酸素指数も低く（具体的には 24.5 %）であり、高い難燃性を兼備することができない。

【0080】

比較例 2 は、実施例 1、2 と対比されるものであって、比較例 1 の臭素系難燃剤の使用量を多くした例である。この比較例 2 では、J I S 規格による燃焼試験が改良されるもの（具体的には 2.0 秒）、酸素指数が不十分であり（具体的に 25.5 %）、更には再生樹脂の着色性が × と極めて悪く、高い熱安定性を兼備することができない。

【0081】

比較例 3 は、実施例 1、2 と対比されるものであって、実施例 1、2 で用いた難燃助剤 a（ポリ（1,4-ジイソプロピルベンゼン））に代えて難燃助剤 b（2,3-ジメチル-2,3-ジフェニルブタン）を使用した例である。この比較例 3 では、再生樹脂の着色性は × と少なくなるものの、J I S 規格による燃焼試験が極めて悪く（具体的には 3.5 秒）また、酸素指数も低く（具体的には 25.0 %）であり、高い難燃性を兼備することができない。

【0082】

比較例 4 は、実施例 1、2 と対比されるものであって、実施例 1、2 で用いた難燃助剤 a（ポリ（1,4-ジイソプロピルベンゼン））に代えて難燃助剤 b（2,3-ジメチル-2,3-ジフェニルブタン）を使用した例である。この比較例 4 では、J I S A 9511 の規格による燃焼試験が良好であり、かつ十分な酸素指数を有しているが、再生樹脂の着色性が × ときわめて悪く、高い熱安定性を兼備することができない。

10

20

30

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2012-177052(JP,A)
特開2012-236959(JP,A)
特表2012-512942(JP,A)
特開2012-218364(JP,A)
特開2011-219631(JP,A)
特表2003-528189(JP,A)
特開2002-030174(JP,A)
特開2011-225641(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