

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-145305

(P2017-145305A)

(43) 公開日 平成29年8月24日(2017.8.24)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 8 J 9/18 (2006.01)	C O 8 J 9/18 C E T	4 F O 7 4

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2016-27331 (P2016-27331)	(71) 出願人	000000941
(22) 出願日	平成28年2月16日 (2016.2.16)		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
		(72) 発明者	飯田 敦士
			兵庫県高砂市高砂町宮前町1-8 株式会
			社カネカ 高砂工業所
		(72) 発明者	松田 幸樹
			茨城県神栖市東和田28 株式会社カネカ
			鹿島工場
		(72) 発明者	逸見 龍哉
			兵庫県高砂市高砂町宮前町1-8 株式会
			社カネカ 高砂工業所
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 着色発泡性スチレン系樹脂粒子の製造方法

(57) 【要約】

【課題】排水中への染料の移行量を抑制し、含浸時間で色斑がない発泡成形体を得るための着色スチレン系発泡性樹脂粒子の製造方法を提供することにある。

【解決手段】発泡性スチレン系樹脂粒子と染料とを水中に分散させ、次いでブタンを添加して、着色発泡性スチレン系樹脂粒子を製造する方法であって、ブタンの組成比がノルマルブタン：イソブタン＝80：20～40：60であり、含浸温度50 以上80 未満で、含浸時間20分以上80分以内で前記染料を含浸することを特徴とする着色発泡性スチレン系樹脂粒子の製造法。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

発泡性スチレン系樹脂粒子と染料とを水中に分散させ、次いでブタンを添加して、着色発泡性スチレン系樹脂粒子を製造する方法であって、ブタンの組成比がノルマルブタン：イソブタン＝80：20～40：60であり、含浸温度50以上80未満で、含浸時間20分以上80分以内で前記染料を含浸することを特徴とする着色発泡性スチレン系樹脂粒子の製造法。

【請求項 2】

着色発泡性スチレン系樹脂粒子内部の水分量が1wt%未満であることを特徴とする請求項1に記載の着色発泡性スチレン系樹脂粒子の製造方法。

10

【請求項 3】

ブタンの添加速度が発泡性スチレン系樹脂粒子を100重量部に対して、0.45重量部/分以下であることを特徴とする請求項1または2に記載の着色発泡性スチレン系樹脂粒子の製造方法。

【請求項 4】

前記染料が、少なくともC.I.solvent Yellow114を含有することを特徴とする請求項1～3に記載の着色発泡性スチレン系樹脂粒子の製造方法。

【請求項 5】

前記染料が、少なくともC.I.solvent Red111を含有することを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の着色発泡性スチレン系樹脂粒子の製造方法。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は易揮発性発泡剤を含有する発泡性スチレン系樹脂粒子と染料とを水中に分散させて着色する着色発泡性スチレン系樹脂粒子の製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

発泡性スチレン系樹脂成形体の着色の目的としては、生鮮食品用途や建材用途などでは他容器と区別することであり、また意匠性を高める為に使用されている。例えば、ブルーに着色された発泡性スチレン系樹脂粒子により成形された箱は鮮魚箱用に、グリーンに着色され成形された箱は野菜箱用に使用されるといったように、商品区別を明確化する、或いは、その見栄えを大幅に改良して美的価値を向上させる、といった利用が広く採用されている。このような利用のため、色斑がなく、安定的に定められた色調を提供する必要がある。

30

【0003】

従来、このような着色した発泡性スチレン系樹脂粒子を得る方法としては、イ)スチレン系樹脂粒子を水中に分散させ、染料を添加して発泡剤の含浸時に着色を行う方法(特許文献1参照)、ロ)発泡剤が含浸・分級された発泡性スチレン系樹脂粒子を水中に懸濁させて、この懸濁液中に染料と染料含浸助剤等を加えて着色する方法(特許文献2、3参照)、ハ)染料、揮発性発泡剤及び、微量の可塑剤を無水雰囲気(又は極微量の水分)下で、該発泡性スチレン系樹脂粒子が発泡しない程度に加温しながら充分に攪拌混合し、着色した発泡性スチレン系樹脂粒子を得る方法(特許文献4参照)などが挙げられる。

40

【0004】

イ、ロ)の方法では、染料が水系媒体中に移行し、着色した発泡性スチレン系樹脂粒子と分離した後の水系媒体(排水)が着色してしまうことがあり、このような場合には排水処理に多大なコストがかかるため、排水中への染料の移行量を抑える必要がある。例えば、特許文献1～3の方法では、色斑のない発泡性スチレン系樹脂粒子を作製でき、更に排水中の染料の移行量を抑えている。しかし、特許文献1は可塑効果のあるブタンを含有していないスチレン系樹脂粒子を基材樹脂とするため、染料含浸工程で添加するブタンが樹脂

50

に含浸し、樹脂を可塑化するまで時間がかかるため、樹脂が染まりにくいことが問題であった。特許文献2は可塑効果の小さい二酸化炭素を発泡剤として使用するため、樹脂の可塑化が小さくなり、特許文献1と同様に樹脂が染まりにくいことが問題であった。更に、二酸化炭素を使用する場合は缶内圧力が非常に高くなるため、設備投資が必要となる。特許文献3では、ボタンを含有した発泡性スチレン系樹脂粒子を基材樹脂にしており樹脂の可塑化は十分であるが、適正なボタン比率、含浸時間、含浸温度でないと排水中の染料の移行量が多くなり、また色斑のある発泡成形体が発生するなど、改善の余地があった。また、染料の含浸工程で添加する揮発性発泡剤がボタン単独の場合、C.I.Solvent Green5やC.I.Solvent Yellow14のような特定の染料を使用する場合は染まりにくくなることが問題であった。

10

【0005】

八)の方法では、同一プラントで様々な色に着色した発泡性スチレン系樹脂粒子を併産するため、プラント内に残留している染料を除去する必要があるなど連続生産を行う上で支障が起る。また、限られた量の水しか使用できず、調整操作を誤ると染料を均一に分散させることができず、粉体の染料がダマになり易いことから、過剰に着色された樹脂粒子ができるなど、色斑のある発泡性樹脂粒子ができてしまうことが問題であった。この改善のため、特許文献4では界面活性剤種の変更をしているが、水媒体中に比べ熱斑が起り易いため、色斑の発生や樹脂同士の合着が起りやすく、温度制御や攪拌条件の制約が厳しくなっている。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2012-131953号公報

【特許文献2】特開2007-99790号公報

【特許文献3】特開2007-224104号公報

【特許文献4】特開2014-177540号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

以上のような状況を鑑み、本発明の目的は排水中への染料の移行量を抑制し、色斑がない発泡成形体を得るための着色発泡性スチレン系樹脂粒子の製造方法を提供することにある。

30

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは、上記従来技術の欠点を改善することを目的とし、排水中への染料の移行量を抑制し、色斑がない発泡成形体を得るための着色発泡性スチレン系樹脂粒子の製造方法を提供するために鋭意研究を行った結果、本発明を完成するに至った。

【0009】

すなわち、本発明の第1は発泡性スチレン系樹脂粒子と染料とを水中に分散させ、次いでボタンを添加して、着色発泡性スチレン系樹脂粒子を製造する方法であって、ボタンの組成比がノルマルボタン：イソボタン＝80：20～40：60であり、含浸温度50以上80未満で、含浸時間20分以上80分以内で前記染料を含浸することを特徴とする着色発泡性スチレン系樹脂粒子の製造法。

40

【0010】

本発明の第2は、着色発泡性スチレン系樹脂粒子内部の水分量が1wt%未満であることを特徴とする第1の発明に記載の着色発泡性スチレン系樹脂粒子の製造方法。

【0011】

本発明の第3は、ボタンの添加速度が発泡性スチレン系樹脂粒子を100重量部に対して、0.45重量部/分以下であることを特徴とする第1または第2の発明に記載の着色発泡性スチレン系樹脂粒子の製造方法。

50

【 0 0 1 2 】

本発明の第 4 は、前記染料が少なくとも C.I. solvent Yellow114 を含有することを特徴とする第 1 ~ 3 の発明のいずれかに記載の着色発泡性スチレン系樹脂粒子の製造方法。

【 0 0 1 3 】

本発明の第 5 は、前記染料が少なくとも C.I. solvent Red111 を含有することを特徴とする第 1 ~ 4 の発明のいずれかに記載の着色発泡性スチレン系樹脂粒子の製造方法。

【発明の効果】

【 0 0 1 4 】

本発明により排水中への染料の移行量を抑制し、色斑がない発泡成形体を得るための着色発泡性スチレン系樹脂粒子の製造方法を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 5 】

本発明で使用される発泡性スチレン系樹脂粒子の製造方法としては、水性媒体中にて懸濁重合法により得られる粒子に発泡剤を含浸する方法、水性媒体中にて塊状重合等により製造されたペレットに発泡剤を含浸する方法、のいずれの方法によっても得ることができる。これらの中でも、真球状の樹脂粒子を得ることができ、さらに、重合工程と発泡剤含浸工程を一貫して行って発泡性スチレン系樹脂粒子が得られる点から、工業生産性も良い懸濁重合法により製造することが好ましい。

【 0 0 1 6 】

本発明において用いられるスチレン系単量体としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、t-ブチルスチレン、クロルスチレンなどのスチレン系誘導体などが挙げられる。これらの単量体を単独もしくは 2 種以上を混合して用いることができる。これらのうちでは、スチレンが特に好ましい。

【 0 0 1 7 】

また、共重合可能な単量体としては、例えば、メチルアクリレート、ブチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、セチルメタクリレートなどのアクリル酸およびメタクリル酸のエステル、アクリロニトリル、ジメチルフマレート、エチルフマレート等を本発明の趣旨を外さない範囲で共重合させても良い。共重合可能な単量体としては、さらに、ジビニルベンゼン、アルキレングリコールジメタクリレートなどの 2 官能性単量体を併用してもよい。

【 0 0 1 8 】

本発明で用いられるスチレン系樹脂粒子の重量平均分子量は、通常、発泡性スチレン系樹脂粒子に使用される範囲、例えば 15 万以上 45 万以下であることが好ましく、20 万以上 40 万以下がより好ましく、22 万以上 35 万以下がさらに好ましい。発泡性スチレン系樹脂粒子の重量平均分子量が 15 万より小さいと、得られる発泡成形体の強度が小さくなる傾向があり、重量平均分子量が 45 万より大きいと、予備発泡時に高発泡倍率とする為に要する時間が長くなる傾向にある。

【 0 0 1 9 】

本発明において、発泡性スチレン系樹脂粒子の懸濁重合に用いられる重合開始剤としては、一般に熱可塑性重合体の製造に用いられるラジカル発生型重合開始剤を用いることができ、代表的なものとしては、例えば、ベンゾイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、t-ブチルパーベンゾエート、t-ブチルパーピバレート、t-ブチルパーオキシソプロピルカーボネート、t-ブチルパーオキシアセテート、2,2-ジ-t-ブチルパーオキシブタン、t-ブチルパーオキシ-3,3,5-トリメチルシクロヘキサノエート、ジ-t-ブチルパーオキシヘキサヒドロテレフタレート、1,1-ジ(t-ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、1,1-ジ(t-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン、1,1-ジ(t-アミルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサンなどの有機過酸化物や、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスジメチルバレロニトリルなどのアゾ化合物が挙げられる。これらの重合開始剤は、単独で用いても良いし、2 種以上を組み合わせ用いても良い。

【0020】

本発明において、発泡性スチレン系樹脂粒子の懸濁重合に用いられる分散剤としては、例えば、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミド等の水溶性高分子、ピロリン酸マグネシウム、磷酸カルシウム、ハイドロキシアパタイト等の難溶性無機塩等をあげることができ、また、界面活性剤を併用してもよい。なお、難溶性無機塩を用いる場合は、アルキルスルホン酸ソーダ、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ等のアニオン系界面活性剤を併用するのが好ましい。

【0021】

本発明の発泡性スチレン系樹脂粒子の製造において用いられる易揮発性発泡剤としては、例えば、プロパン、ノルマルブタン、イソブタン、ノルマルペンタン、イソペンタン、ヘキサン等の脂肪族炭化水素類；シクロヘキサン、シクロペンタン、シクロブタン等の脂環族炭化水素；トリフロロモノクロロエタン、ジフロロジクロロメタン等のハロゲン化炭化水素等の沸点が80以下の揮発性発泡剤があげられる。これらの発泡剤は、単独で用いても良いし、2種以上を組み合わせても良い。

10

【0022】

発泡性スチレン系樹脂粒子に含有する易揮発性発泡剤は4.0重量%以上7.5重量%未満が好ましい。より好ましくは4.5重量%以上7.0重量%未満である。4.0重量%未満の場合は、樹脂の可塑化が不十分であるため、樹脂が染まりにくい傾向にある。また、未含浸の染料がある場合は、樹脂表面に染料が付着し、色斑のある樹脂粒子が発生しやすい。7.5重量%以上の場合は缶内圧力が高くなるため、耐圧性が高い染料の含浸設備が必要となり、維持コストがかかる。また、添加ブタン量が少なくなるため、条件によっては樹脂の白化が発生し、色合いが悪化する。

20

【0023】

本発明で用いられる発泡性スチレン系樹脂粒子には、さらに、気泡調整剤、可塑剤、難燃剤、難燃助剤、帯電防止剤、導電化剤、粒度分布調整剤等の一般的に発泡性スチレン系樹脂粒子の製造に使用されている添加剤を、適宜添加することができる。これらの添加剤の添加方法としては、スチレン系樹脂粒子の重合時に添加することができる。

【0024】

本発明で用いられる気泡調整剤としては、例えば、メタクリル酸メチル系共重合体、タルク、脂肪酸ビスアミド、エチレン-酢酸ビニル共重合体樹脂、ポリエチレンワックス等が挙げられる。これらの発泡剤は、単独で用いても良いし、2種以上を組み合わせても良い。

30

【0025】

本発明で用いられる難燃剤としては、公知慣用のものが使用できる。その中でも、ハロゲン系難燃剤が好ましい。臭素系難燃剤の具体例としては、例えば、ヘキサブロモシクロドデカン、テトラブロモブタン、ヘキサブロモシクロヘキサン等のハロゲン化脂肪族炭化水素系化合物；テトラブロモビスフェノールA、テトラブロモビスフェノールF、2,4,6-トリブロモフェノール等の臭素化フェノール類；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-ジグリシジルエーテル、2,2-ビス[4'-(2'',3''-ジブロモアルコキシ)-3',5'-ジブロモフェニル]-プロパン、臭素化ブタジエン・ビニル芳香族共重合体が挙げられる。この中でも、難燃剤としては、臭素化ブタジエン・ビニル芳香族共重合体が樹脂中の含水量を少なく出来る点で好ましい。

40

【0026】

本発明における難燃剤の添加量は、発泡性スチレン系樹脂粒子100重量部に対して、0.1重量部以上10重量部以下であることが好ましく、0.5重量部以上3重量部以下であることがより好ましい。

【0027】

50

難燃剤の添加量が0.1重量部未満では、十分な難燃性能が得られない場合があり、10重量部を超えると、懸濁重合時の安定性が悪くなる場合がある。

【0028】

本発明においては、さらに必要に応じて、難燃助剤を使用することが好ましい。難燃助剤としては、例えば、クメンヒドロパーオキシド、ジクミルパーオキシド、*t*-ブチルヒドロパーオキシド、2,3-ジメチル-2,3-ジフェニルブタン等があげられる。

【0029】

難燃助剤の添加量としては、発泡性スチレン系樹脂粒子100重量部に対して、難燃助剤を0.01重量部以上3.0重量部以下添加することが好ましく、更に好ましくは0.1重量部以上2.0重量部以下を添加する。

10

【0030】

さらに、発泡成形体から発生する揮発性有機化合物の量を少なくする必要がある用途に用いられる場合、スチレン系樹脂発泡成形体からの揮発性物質の放散量を少なくする為に、発泡性スチレン系樹脂粒子中、スチレン含有量が300ppm以下、トルエン含有量が400ppm以下、エチルベンゼン含有量が400ppm以下、キシレン含有量が200ppm以下であることが好ましく、検出されないことがより好ましい。

【0031】

発泡成形体から揮発性物質を低減させる方法としては、公知の方法が挙げられ、例えば、スチレン系樹脂粒子の重合時に、重合開始剤量を調整する、高温処理を行う、高温処理時間を長くする、等の方法により、揮発性物質を低減することが可能である。

20

【0032】

本発明は、発泡性スチレン系樹脂粒子と染料とを水中に分散させ、次いでブタンを添加して、着色発泡性スチレン系樹脂粒子を製造する方法であって、ブタンの組成比がノルマルブタン：イソブタン＝80：20～40：60であり、含浸温度50以上80未満で、含浸時間20分以上80分以内で前記染料を含浸することを特徴とする着色発泡性スチレン系樹脂粒子の製造法である。

【0033】

本発明で染色時に使用される易揮発性発泡剤はブタンである。特開2007-224104号公報で記載のブタン/ペンタン併用系に比べ、ブタンを単独で 사용할 場合は、原料価格が安価であるため、生産コスト面でメリットとなる。その他、必要に応じてプロパン、ノルマルペンタン、イソペンタン、ヘキサン、シクロヘキサンも使用可能である。

30

【0034】

ブタンは気泡(セル)生成に関与しており、ブタンが樹脂粒子内に均一分散している場合、予備発泡後にできるセルは均一となる。一方でブタンの樹脂粒子内の分散が不均一な場合は、予備発泡後に大小様々なセルが形成し、その結果、予備発泡粒子間のセルは不均一となる。これを以後セル荒れと表現する。セル荒れが起こる場合に、予備発泡粒子間で最外層セルの厚みが異なる。最外層セルの厚みで色の濃淡が変化するため、セルが荒れる場合に色斑が発生する。そのため、均一なセルを形成することが必要である。

【0035】

40

均一なセル形成及び染料の含浸効率を向上するためには以下の項目が必要となる。

【0036】

ブタンの組成比はノルマルブタン：イソブタン＝80：20～40：60である。好ましくはノルマルブタン：イソブタン＝70：30～50：50である。ノルマルブタン：80(イソブタン：20未満)を超える場合は、ブタンの含浸効率が上がるため、スチレン系樹脂粒子が十分に可塑化され、樹脂が染まりやすくなる。しかしながら、ノルマルブタンの散逸速度が速く、樹脂表層のノルマルブタンが抜けやすいため、樹脂粒子内でブタンの濃度斑が発生しやすい。その結果、予備発泡、成形して得られる発泡成形体のセルが荒れ、色斑となる。また、ノルマルブタン：40(イソブタン：60を超える)未満の場合は、スチレン系樹脂粒子の可塑化が不十分となり、染まりにくくなる。また、未含浸の染料が

50

樹脂粒子表面に付着し、色斑のある樹脂粒子が発生しやすい。

【0037】

ブタンの添加速度は発泡性スチレン系樹脂粒子を100重量部に対して、0.45重量部/分以下であることが好ましい。0.45重量部/分を超える場合は、樹脂の可塑化が著しく進むため、樹脂粒子内部まで染料が含浸し、目的の色より薄くなり、色合いの悪い発泡成形体が得られてしまう。また、凝集樹脂が発生しやすく、収率が悪化傾向にある。

【0038】

ブタンは40 にて一括で添加するか、又は染料の含浸温度までの昇温中に連続的に添加しても良い。後者の方が生産サイクルを短くできるため、より好ましい。

【0039】

染料の含浸温度は50 以上80 未満である。より好ましくは60 以上75 以下である。40 未満の場合、樹脂の可塑化が不十分であるため樹脂が染まりにくく、排水中に未含浸の染料が残る。また、未含浸の染料が樹脂粒子の表面に付着することで、色斑のある樹脂粒子が発生しやすい。更に、染料含浸工程で追加した発泡剤が樹脂内部まで含浸できず、樹脂粒子内でブタンの濃度斑ができ、セル荒れが発生しやすい。その結果、色斑のある発泡成形体も出来易い。80 以上で染料を含浸すると、樹脂内で気泡調整剤の溶融・再結晶化が起こることで、気泡調整剤の結晶の大きさが変化しセル径が変わりやすい。たとえば、含浸温度80 以上では、気泡調整剤の再結晶化によりセル荒れが起こり易く、色斑のある発泡成形体が得られる。

【0040】

染料の含浸時間は20分以上80分以内である。より好ましくは25分以上55分未満である。20分未満の場合、染料を十分に含浸させることが出来ず、排水中に染料が残る。また、未含浸の染料が樹脂粒子の表面に付着することで、色斑のある樹脂粒子が発生しやすい。80分を超える場合、生産サイクルが悪化することが問題となる。また、染料が樹脂内部まで含浸するため染色度合が薄くなる。そのため、添加染料を増やす必要があり、コストアップとなる。

【0041】

染料はアゾ系染料、アントラキノン系染料、アジン系染料、キノリン系染料等一般的な染料を使用できる。これらの染料を併用することも可能であるが、C.I.solventGreen 5 と C.I.solventYellow 14 の組み合わせでは染まりにくい傾向にあるため、C.I.solvent Yellow 114、C.I.solvent Red 111、C.I.solvent Blue 35 などのような樹脂を染め易い染料を組み合わせることが望ましい。染料が、少なくともC.I.solvent Yellow 114を含有することが好ましい。C.I.solvent Yellow 114は樹脂を染めやすく、短時間の含浸でも排水中の染料の量を抑制でき、色斑が発生しない点で好ましい。また、少なくともC.I.solvent Red 111を含有することが好ましい。C.I.solvent Red 111は樹脂を染めやすく、短時間の含浸でも排水中の染料の量を抑制でき、色斑が発生しない点で好ましい。

【0042】

尚、染料は予め、水中に難水溶性無機塩とアニオン系界面活性剤を加えホモミキサー等でスラリー状に、染料が1次粒子になるよう分散させて使用する。染料の添加量は0.01重量部～1.0重量部が好ましい。0.01重量部未満は、発泡した際に色合いが薄くなる。1.0重量部を超える場合は、未含浸の染料が多くなり、排水中の染料濃度が濃くなるため処理コストが高くなる。

【0043】

発泡性スチレン系樹脂粒子を水に分散させる分散剤としては、酸化アルミニウム、酸化チタン、炭酸カルシウム、塩基性炭酸マグネシウム、第三リン酸カルシウム等の無機系懸濁剤：ポリビニルアルコール、メチルカルボキシセルロース、N-ポリビニルピロリドン等の水溶性高分子系保護コロイド剤：ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、オレフィン硫酸エステルナトリウム、アシルメチルタウリン、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム、 α -オレフィンスルホン酸ナトリウム等のアニオン系界面活性剤等が挙げられる。その他、ノニオン系界面活性剤も使用することが出来る。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 4 】

染料の含浸工程では、該発泡性スチレン系樹脂粒子を発泡(白化)させないこと、及び染料を効率的に含浸させるために、易揮発性発泡剤を添加する。易揮発性発泡剤は、分散初期に一括添加しても良いし、液状または気体状の易揮発性発泡剤を昇温しながら連続的に添加することも可能である。

【 0 0 4 5 】

以上の染料の含浸工程により得られた着色発泡性スチレン系樹脂の内部水分量は発泡成形体の色合いが良好な点で1wt%未満が好ましい。内部水分は気泡を形成する効果がある。そのため、内部水分量が1wt%以上の場合は、予備発泡、成形後に得られる発泡成形体のセル径が微細化し最外セル膜が薄くなる。その結果、得られた発泡成形体の色は目的の色より薄くなり、色合が悪化傾向にある。

10

【 0 0 4 6 】

特に難燃品種は難燃剤の選定により内部水分量が増加する傾向にあり、臭素化ブタジエン・ビニル芳香族共重合体は内部水分量を1wt%未満に出来る点で好ましい。

【実施例】

【 0 0 4 7 】

次に、着色した発泡性スチレン系樹脂粒子の製造例を詳細に説明する。

【 0 0 4 8 】

(実施例1)

(発泡性スチレン系樹脂粒子の製造方法)

攪拌機付き6Lオートクレーブに水96重量部、第3リン酸カルシウム0.14重量部、 α -オレフィンスルホン酸ソーダ0.003重量部、過酸化ベンゾイル0.15重量部、1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン0.13重量部添加剤として、やし油0.4部を仕込んだ後、スチレン100重量部を仕込み、昇温し、98℃で3時間30分重合を行った。ノルマルリッチブタン(ノルマル/イソ=70/30)を5.0重量部仕込み、120℃へ昇温し、2時間30分発泡剤含浸重合をおこなった。その後、40℃まで冷却し、発泡性スチレン系樹脂粒子を取り出し、乾燥した。

20

【 0 0 4 9 】

(着色発泡性スチレン系樹脂粒子の製造方法)

作製した発泡性スチレン系樹脂粒子を用いて、含浸実験を行った。まず、6Lオートクレーブに純水93重量部、発泡性スチレン系樹脂粒子100重量部(含有揮発分量4.5%)、分散剤として第三リン酸カルシウム0.03重量部と α -オレフィンスルホン酸ソーダ0.00023重量部を投入し、短時間攪拌してスラリーを得た。次に300mlのビーカーに、発泡性スチレン系樹脂粒子100重量部に対して純水7.1重量部、第三リン酸カルシウム0.02重量部、 α -オレフィンスルホン酸ナトリウム0.0000011重量部、紀和化学製 KP PLAST YELLOW HR(C.I.solventYellow114)とKP PLAST RED G(C.I.solventred111)の1:1混合物を0.027重量部投入し、ホモミキサーで十分攪拌し染料スラリーを得て、これを前記6Lオートクレーブに添加し、窒素置換後攪拌をスタートさせ10分間放置した。10分経過後揮発性発泡剤として、常温のブタン2.5重量部(ノルマルブタン:イソブタン=70:30)を仕込速度0.45重量部/分で追加した。その後、オートクレーブを1時間かけて60℃まで昇温した。60℃到達後30分間保持し、その後50分で40℃迄冷却した。冷却終了後オートクレーブから取出し、着色した発泡性スチレン系樹脂粒子を得た。

30

40

【 0 0 5 0 】

< 予備発泡粒子の製造 >

着色した発泡性スチレン系樹脂粒子1000gを、常圧式予備発泡機を用いて、吹き込み蒸気圧1.0kgf/cm²の条件にて嵩倍率50倍に予備発泡を実施した。この際、吹き込み蒸気にはエアーを切り込ませて、吹き込み蒸気温度を調節した。その後、常温で1日放置して、養生乾燥を行った。

【 0 0 5 1 】

50

< 型内発泡成形体の製造 >

得られた熱可塑性樹脂予備発泡粒子を、成形機[ダイセン製、K R - 5 7]を用いて、厚み 2 0 m m で縦 4 5 0 m m × 横 3 0 0 m m サイズの板状の金型内に充填し、吹き込み蒸気圧力 0 . 8 k g f / c m ² として型内成形をして、発泡成形体を得た。

【 0 0 5 2 】

(発泡成形体の色斑判定)

得られた着色ポリスチレン系発泡性樹脂粒子及び予備発泡、成形して得られた発泡成形体の表面状態を目視観察し、以下の基準にて表面性を評価した。

○：色むらなし。

：一部に色斑がある。

×：全体的に色斑がある。

10

【 0 0 5 3 】

(排水への移行)

オートクレーブから発泡性ポリスチレン系着色樹脂粒子を取り出した後の排水 5 0 0 m l をメスシリンダーの上方から排水を通して濾紙を目視し、使用した染料による着色が認められた場合を×、着色が認められなかった場合を○とした。

【 0 0 5 4 】

(内部水分量の測定)

乾燥後に樹脂を 0.5g 計量した後、平沼産業株式会社製微量水分測定装置 A Q V - 2 1 0 0 V を使用し、カールフィッシャー法により内部水分を測定した。

20

【 0 0 5 5 】

(実施例 2)

< 着色発泡性ポリスチレン系樹脂粒子の製造 > において、ノルマルブタン：イソブタン = 5 0 : 5 0 に変更した以外は、実施例 1 と同様の操作により、着色発泡性スチレン系樹脂粒子を得た。評価結果を、表 1 に示す。

【 0 0 5 6 】

(実施例 3)

< 着色発泡性ポリスチレン系樹脂粒子の製造 > において、含浸時間 6 0 分に変更した以外は、実施例 1 と同様の操作により、着色発泡性スチレン系樹脂粒子を得た。評価結果を、表 1 に示す。

30

【 0 0 5 7 】

(実施例 4)

< 着色発泡性ポリスチレン系樹脂粒子の製造 > において、染料を K P P L A S T Y E L L O W H R を 0 . 0 2 7 重量部にした以外は、実施例 1 と同様の操作により、着色発泡性スチレン系樹脂粒子を得た。評価結果を、表 1 に示す。

【 0 0 5 8 】

(実施例 5)

< 発泡性ポリスチレン系樹脂粒子の製造 > において、難燃剤として、臭素化ブタジエン・スチレン共重合体(ケムチュラ社製「E M E R A L D Innovation 3 0 0 0」臭素含有量 6 4 %) 0 . 9 重量部追加した以外は、実施例 1 と同様の操作により、着色発泡性スチレン系樹脂粒子を得た。評価結果を、表 1 に示す。

40

【 0 0 5 9 】

(実施例 6)

< 発泡性ポリスチレン系樹脂粒子の製造 > において、難燃剤として、臭素化ブタジエン・スチレン共重合体(ケムチュラ社製「E M E R A L D Innovation 3 0 0 0」臭素含有量 6 4 %) 0 . 9 重量部追加し、< 着色発泡性ポリスチレン系樹脂粒子の製造 > において、ノルマルブタン：イソブタン = 5 0 : 5 0 に変更した以外は、実施例 1 と同様の操作により、着色発泡性スチレン系樹脂粒子を得た。評価結果を、表 1 に示す。

【 0 0 6 0 】

(実施例 7)

50

<発泡性ポリスチレン系樹脂粒子の製造>において、難燃剤として、第一工業製薬製ピロガードSR-130を0.9重量部追加した以外は、実施例1と同様の操作により、着色発泡性スチレン系樹脂粒子を得た。評価結果を、表1に示す。

【0061】

(実施例8)

<着色発泡性ポリスチレン系樹脂粒子の製造>において、ブタンの仕込速度を0.9重量部/分にした以外は、実施例1と同様の操作により、着色発泡性スチレン系樹脂粒子を得た。評価結果を、表1に示す。

【0062】

(実施例9)

<着色発泡性ポリスチレン系樹脂粒子の製造>において、紀和化学製 KP PLAST GREEN 35KN (C.I.solvent Yellow114とC.I.solvent Blue35)を0.05重量部にした以外は、実施例1と同様の操作により、着色発泡性スチレン系樹脂粒子を得た。評価結果を、表1に示す。

【0063】

(比較例1)

<着色発泡性ポリスチレン系樹脂粒子の製造>において、含浸時間を15分に変更した以外は、実施例1と同様の操作により、着色発泡性スチレン系樹脂粒子を得た。評価結果を、表1に示す。

【0064】

(比較例2)

<着色発泡性ポリスチレン系樹脂粒子の製造>において、含浸温度を40、含浸時間を60分に変更した以外は、実施例1と同様の操作により、着色発泡性スチレン系樹脂粒子を得た。評価結果を、表1に示す。

【0065】

(比較例3)

<着色発泡性ポリスチレン系樹脂粒子の製造>において、含浸温度を120に変更した以外は、実施例1と同様の操作により、着色発泡性スチレン系樹脂粒子を得た。評価結果を、表1に示す。

【0066】

(比較例4)

<着色発泡性ポリスチレン系樹脂粒子の製造>において、ノルマルブタン：イソブタン=95：05に変更した以外は、実施例1と同様の操作により、着色発泡性スチレン系樹脂粒子を得た。評価結果を、表1に示す。

【0067】

(比較例5)

<着色発泡性ポリスチレン系樹脂粒子の製造>において、ノルマルブタン：イソブタン=20：80に変更した以外は、実施例1と同様の操作により、着色発泡性スチレン系樹脂粒子を得た。評価結果を、表1に示す。

【0068】

(比較例6)

<着色発泡性ポリスチレン系樹脂粒子の製造>において、特開2012-131953の実施例1でKP PLAST YELLOW HR(C.I.solventYellow114)0.011重量部とKP PLAST RED G(C.I.solventred111)0.016重量部を使用して、着色発泡性スチレン系樹脂粒子を得た。評価結果を、表1に示す。

【0069】

10

20

30

40

【表 1】

重合処方															評価		
基材樹脂 のブタン 含有量		添加易揮発物質					含浸温度 ℃	含浸時間 分	難燃剤 種類	染料	排水への 移行	樹脂粒子		成形体			
単位	重量%	種類	組成比(ノルマルブタン・イソブタン)	添加部数	仕込速度(重量部/分)	内部水分量 (wt%)						色斑	色斑				
実施例1	4.5	ブタン	70:30	2.5	0.45	60	30	-	solventYellow114 solventRed111	O	0.8	O	O	O			
実施例2	4.5	ブタン	50:50	2.5	0.45	60	30	-	solventYellow114 solventRed111	O	0.7	O	O	O			
実施例3	4.5	ブタン	70:30	2.5	0.45	60	60	-	solventYellow114 solventRed111	O	0.7	O	O	O			
実施例4	4.5	ブタン	70:30	2.5	0.45	60	30	-	solventYellow114	O	0.9	O	O	O			
実施例5	4.5	ブタン	70:30	2.5	0.45	60	30	EMERALD3000	solventYellow114 solventRed111	O	1.0	O	O	O			
実施例6	4.5	ブタン	50:50	2.5	0.45	60	30	EMERALD3000	solventYellow114 solventRed111	O	0.9	O	O	O			
実施例7	4.5	ブタン	70:30	2.5	0.45	60	30	SR-130	solventYellow114 solventRed111	O	2.1	O	O	O			
実施例8	4.5	ブタン	70:30	2.5	0.9	60	30	-	solventYellow114 solventRed111	O	0.7	O	O	O			
実施例9	4.5	ブタン	70:30	2.5	0.45	60	60	-	solventYellow114 solventBlue35	O	0.8	O	O	O			
比較例1	4.5	ブタン	70:30	2.5	0.45	60	15	-	solventYellow114 solventRed111	x	0.8	Δ	Δ	Δ			
比較例2	4.5	ブタン	70:30	2.5	0.45	40	60	-	solventYellow114 solventRed111	x	0.7	Δ	Δ	x			
比較例3	4.5	ブタン	70:30	2.5	0.45	120	60	-	solventYellow114 solventRed111	O	0.8	O	O	x			
比較例4	4.5	ブタン	95:05	2.5	0.45	60	30	-	solventYellow114 solventRed111	O	0.7	O	O	x			
比較例5	4.5	ブタン	20:80	2.5	0.45	60	30	-	solventYellow114 solventRed111	x	0.7	Δ	Δ	Δ			
比較例6	0	ブタン	70:30	7.5	0.45	60	60	-	solventYellow114 solventRed111	x	0.9	Δ	Δ	Δ			

10

20

30

40

50

フロントページの続き

F ターム(参考) 4F074 AA32 AG06 BA37 BA38 BA95 CA32 CA33 CA34 CA35 CA38
CA42 CA49 CC03 CC03Y CC04 CC04X CC32 CC34 CC34Y DA24
DA32 DA33 DA34