

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6672166号
(P6672166)

(45) 発行日 令和2年3月25日(2020.3.25)

(24) 登録日 令和2年3月6日(2020.3.6)

(51) Int.Cl.		F I	
CO8F	2/18	(2006.01)	CO8F 2/18
CO8F	12/08	(2006.01)	CO8F 12/08
CO8F	2/44	(2006.01)	CO8F 2/44 A
CO8J	9/14	(2006.01)	CO8J 9/14 CET

請求項の数 17 (全 22 頁)

(21) 出願番号	特願2016-561081 (P2016-561081)	(73) 特許権者	516193379
(86) (22) 出願日	平成26年12月30日 (2014.12.30)		アベリス アーエス
(65) 公表番号	特表2017-501294 (P2017-501294A)		ノルウェー王国 1630 ギャムル フ
(43) 公表日	平成29年1月12日 (2017.1.12)		レドリクスタ オラヴァイン 2
(86) 国際出願番号	PCT/EP2014/079438	(74) 代理人	110002332
(87) 国際公開番号	W02015/101621		特許業務法人綾船国際特許事務所
(87) 国際公開日	平成27年7月9日 (2015.7.9)	(72) 発明者	ティゲルセン, ルーナ
審査請求日	平成29年12月20日 (2017.12.20)		ノルウェー王国 N-1654 セツレボ
(31) 優先権主張番号	13199815.5		ック ニャドスヴェイ 27
(32) 優先日	平成25年12月30日 (2013.12.30)	(72) 発明者	ティゲルセン, スヴァイン
(33) 優先権主張国・地域又は機関	欧州特許庁 (EP)		ノルウェー王国 N-1170 オスロ
			ストットムヴァイン 1B
		(72) 発明者	フラーム, エッカーハード
			ノルウェー王国 N-1684 ヴェスト
			ロイ ステンシェレルバックン 14
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 固体粒子状ビニル芳香族ポリマー組成物の調製用製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

以下の工程を含む固形粒子状ビニル芳香族ポリマー組成物 (vinyl aromatic polymer composition) の製造方法:

(i) スチレン及び/又はスチレン誘導体、懸濁液安定化剤、少なくとも1つの開始剤及び難燃剤を任意に含んでもよい水性混合物を提供する工程;

(ii) 前記工程(i)のスチレン及び/又はスチレン誘導体を懸濁重合によって重合させてシードを形成させる工程; 及び

(iii) 前記工程(ii)に引き続き、追加のスチレン及び/又はスチレン誘導体、並びに同一であるか又は異なる少なくとも1つの開始剤を形成された水性懸濁液に投入し、スチレン及び/又はスチレン誘導体をさらに重合させて、水性懸濁液を、シード重合によって製造する工程;

ここで、前記(i)の工程で提供されるスチレン及び/又はスチレン誘導体の含有量は、前記工程(i)で供給される前記混合物の総重量の40重量%未満であり、

前記工程(iii)の終了時に存在する水性懸濁液は、前記(iii)の工程の終了時に存在する前記懸濁液の総重量に対して少なくとも45重量%の懸濁有機相を含む。

【請求項2】

以下の工程を含む固形の粒子状アクリルポリマー組成物の製造方法:

(i) アクリルモノマー、アクリレートモノマー及び/又はそれらの誘導体から成る群から選ばれるいずれかのモノマー、懸濁液安定化剤、少なくとも1つの開始剤及び難燃剤を

任意に含んでもよい水性混合物を提供する工程であって、ここで、アクリルモノマー、アクリレートモノマー及び／又はそれらの誘導体の含有量は前記(i)の工程で提供される前記混合物の総重量の40重量%未満であり、

(ii) 前記工程(i)のアクリルモノマー、アクリレートモノマー及び／又はそれらの誘導体を懸濁重合によって重合させてシードを形成させる工程；及び

(iii) 前記工程(ii)に引き続き、追加のアクリルモノマー、アクリレートモノマー及び／又はそれらの誘導体、並びに同一であるか又は異なる少なくとも1つの開始剤を形成された水性懸濁液に投入し、アクリルモノマー、アクリレートモノマー及び／又はそれらの誘導体をさらに重合させて、前記工程(iii)の終了時に存在するものとして、前記懸濁液の総重量に対して少なくとも45重量%の懸濁有機相を含む水性懸濁液を、シード重合によって製造する工程。

10

【請求項3】

前記工程(i)で提供される(A1)前記スチレン及び／又はスチレン誘導体、又は(A2)前記アクリルモノマー、アクリレートモノマー及び／又はそれらの誘導体の含有量は前記工程(i)で提供される混合物の総重量の35重量%未満である、請求項1又は2に記載の製造方法。

【請求項4】

前記工程(i)で提供される(B1)総スチレン及び／又はスチレン誘導体、又は(B2)総アクリルモノマー、アクリレートモノマー及び／又はそれらの誘導体は、前記工程(ii)で重合され、少なくとも60重量%が変換される、ことを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の製造方法。

20

【請求項5】

前記全工程において供給される(C1)総スチレン及び／又はスチレン誘導体、又は(C2)総アクリルモノマー、アクリレートモノマー及び／又はそれらの誘導体は、前記工程(i)において最大60重量%が変換される、ことを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の製造方法。

【請求項6】

前記工程(i)～(iii)のいずれかに記載の工程において、前記工程(i)で提供される(A1)前記スチレン及び／又はスチレン誘導体の量、又は(A2)アクリルモノマー、アクリレートモノマー及び／又はそれらの誘導体の量に対して1～30重量%で、不透熱性剤(athermanous agent)を前記水性混合物に加えることを特徴とする、請求項1～5のいずれかに記載の製造方法。

30

【請求項7】

前記不透熱性剤はランプブラック(lamp black)であり、

ここで、前記ランプブラックは、以下の特徴のうちの1つ又は組み合わせによって特徴づけられる、ことを特徴とする請求項6に記載の製造方法：

(a)アモルファス炭素及び／又は準結晶形炭素を含み；

(b)15～25m²/gの表面を有し；

(c)低ストラクチャー(structure)を有し；

(d)60nm～200nmの範囲の一次粒子を含み；

40

(e)製造されるビニル芳香族ポリマー中に分散させたときに凝集粒子のサイズが1～6μmの範囲である。

【請求項8】

前記ランプブラックはジブチルフタレート(DBP)吸油量が117mL/100gであることを特徴とする請求項7に記載の製造方法。

【請求項9】

発泡剤を重合中及び／又は重合後に添加して膨張性のあるビニル芳香族ポリマー又は膨張性のあるアクリルポリマーを形成し、ここで、産生された膨張性ビニル芳香族ポリマー又は膨張性アクリルポリマーが、ポリマー組成物の総重量に対して0重量%を超え、7重量%以下の発泡剤を含むように、前記発泡剤を添加することを特徴とする、請求項1～8の

50

いずれかに記載の製造方法。

【請求項 10】

前記発泡剤は、前記工程(iii)における(D1)スチレン及び/又はスチレン誘導体、又は(D2)アクリルモノマー、アクリレートモノマー及び/又はそれらの誘導体と同時に投入する、ことを特徴とする請求項9に記載の製造方法。

【請求項 11】

前記工程(i)及び/又は(iii)における少なくとも1つの前記開始剤が非芳香族開始剤である、ことを特徴とする請求項1~10のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 12】

前記難燃剤は、有機性の難燃剤である、ことを特徴とする請求項1~11のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 13】

前記製造されたビニル芳香族ポリマー又は製造されたアクリルポリマーは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで定量したときの平均分子量Mwが50,000~500,000グラム/モルである、ことを特徴とする請求項1~12のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 14】

前記工程(i)および工程(ii)は、前記ビニル芳香族ポリマー又は前記アクリルポリマーのガラス転移点で行われることを特徴とする、ことを特徴とする請求項1~12のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 15】

前記工程(iii)に続く追加の工程(iv)をさらに含み、前記工程(iv)では、(E1)残ったスチレン及び/又はスチレン誘導体を125で加熱してモノマー含量を減少させるか、又は(E2)残ったアクリルモノマー、アクリレートモノマー及び/又はそれらの誘導体を125に加熱して残存モノマー含量を減少させ、前記アクリルモノマー、アクリレートモノマー及び/又はそれらの誘導体をさらに重合させることを特徴とする請求項1~14のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 16】

以下の工程を含む膨張性/発泡性のビニル(コ)ポリマー製品の製造方法であって、
(i)(A1)スチレン及び/又はスチレン誘導体、又は(A2)アクリルモノマー、アクリレートモノマー及び/又はそれらの誘導体からなる群から選ばれるポリマー又はコポリマー製造用のビニルモノマーと、

懸濁液安定化剤、

少なくとも1つの開始剤、及び難燃剤を任意に含んでもよい水性混合物を提供する工程であって、

ここで、前記ビニルモノマーの含有量は前記(i)の工程で提供される前記混合物の総重量の40%重量未満であり、

(ii) 前記工程(i)の前記ビニルモノマーを懸濁重合によって重合させてシードを形成させる工程；及び

(iii) 前記工程(ii)に引き続き、追加の前記ビニルモノマー、及び同一であるか又は異なる少なくとも1つの開始剤を形成された水性懸濁液に投入し、前記ビニルモノマーをさらに重合させて、前記工程(iii)の終了時に存在する前記懸濁液の総重量に対して45重量%の懸濁有機相を含む水性懸濁液を、シード重合によって製造する工程を含み；

(a)前記製造工程は、以下の(a1)又は任意の(a2)を有する準備工程と、(b)の発泡工程とを含む、前記製造方法；

(a1) 発泡剤を重合中及び/又は重合後に添加して膨張性のあるビニル(コ)ポリマーを形成し、ここで、前記発泡剤を前記(コ)ポリマー組成物の総重量に対して0重量%を超え、7重量%以下となるように含む膨張性のあるビニル(コ)ポリマーを製造する工程；及び、任意に

(a2)不透熱性剤(athermanous agent)を、前記水性混合物に、前記工程(i)~(iii)のいずれかに記載の工程において、前記工程(i)で提供される(A1)前記スチレン及び/又

10

20

30

40

50

はスチレン誘導体の量、又は(A2)アクリルモノマー、アクリレートモノマー及びそれらの誘導体の量に対して1~30重量%で加える工程；及び

(b)前記発泡剤を含む粒子を、膨張させるか又は発泡させる工程。

【請求項17】

膨張可能なポリスチレン(コ)ポリマー(EPS)、発泡可能なポリマー、静電性ポリマー、熱可塑性ポリマー、及びスチレンコポリマーから選ばれるいずれかの製品を製造するために使用される請求項1~16のいずれかに記載されたポリマー組成物又は製品の製造方法であって、前記スチレンコポリマーは、GPS、SBS、HIPS及びSANからなる群から選ばれるいずれかのものである。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本発明は、ビニル芳香族ポリマー粒子の新規な製造方法に関し、より詳細には、不透熱性剤(athermanous additives)を含む膨張可能なスチレン性ポリマービーズの製造方法に関する。前記粒子及びビーズは、発泡したスチレン生成物への加工に適しており、実質的に改善された絶縁値(insulation values)を有するとともに、その他の有用な製品への加工にも適している。ここで、ビニル芳香族ポリマー及びポリマー組成物は、スチレン性ビルディングブロックの存在に適合しているビニル芳香族ポリマー又はポリマー組成物として一般的に表示され得る。

【背景技術】

20

【0002】

熱伝導性の低い膨張性のポリスチレンは、建築及び建設における有用な絶縁材となり得るが、絶縁ボードは、適切な粒径の予備発泡ビーズで作られ、ブロック成形され、切断される。しかしながら、懸濁重合法で、ある範囲の粒径のスチレン性ポリマービーズを直接的に製造することは、問題が多い。懸濁重合法は、膨張性ポリマーの製造に使用できるが、平均ビーズ径の制御ができないため、ブロック成型に使用できる粒径の生成物のみならず、シェイプモルディング(shape moulding)も予想よりも少ない。不適切な粒径は規格外と考えられる。

【0003】

米国特許第4,173,688号には、実質的に狭いビーズ径分布の膨張性スチレンポリマー粒子の製造方法が記載されており、この方法ではスチレンとのシード重合用のシードとして狭い粒子サイズ分布のポリスチレンを使用している。こうしたシード重合方法は、実質的に狭い、径分布の膨張性スチレンポリマーの製造が可能となる。しかしながら、この方法で膨張され成型されたスチレンポリマーは、絶縁特性が低い。

30

【0004】

米国特許第6,130,265号には、不透熱性剤及び発泡剤を含むポリスチレン粒子を懸濁重合し、熱伝導性を低下させる方法が記載されている。しかしながら、懸濁安定性の制御が不適切であると、粒径分布が広くなり、そして平均粒径の制御が悪くなる。

【0005】

WO 2010/066331 A1には、シード懸濁重合法において、主要な原料として、押し出し成型されたスチレンポリマー粒子及びスチレンモノマーを用いる膨張性のスチレンポリマービーズを製造する、2段階の方法が記載されている。しかしながら、スチレンポリマーのシードとしての粗面の外観を有する非球形の楕円形粒子の使用は、サスペンションの不安定性の問題を生じさせるかもしれない。この方法は、反応容器中での水性シード重合工程の前の潜在的により高価な押し出し工程を必要とする。

40

【0006】

米国第5,189,069号には、懸濁重合方法が記載されており、ここでは、全モノマーの少なくとも70%のモノマーが、水性サスペンション中で重合されて少なくとも70重量%が最初に変換され、その後、残っている全モノマーの最大30%を、シード重合中に徐々に加える。不透熱性剤(athermanous agent)を含むこと、及びその投入については記載されてい

50

ない。

【0007】

平均粒子径、及び粒子分布の制御、並びに発熱反応及び懸濁物の安定性の制御は、スチレンの懸濁重合における課題を残している。とりわけ、処方中に不透熱性剤が含まれていると、こうした重要なパラメータに対して実質的な悪影響が表れ、ポリマー粒子の疎水性が実質的に変化し、そして重合の開始が阻害されることによって、従来の懸濁剤、開始剤及び添加剤の使用ができなくなる。このため、前記方法は特に困難なものとなる。

【0008】

さらに、発泡剤の含有量の4%未満の膨張性のポリスチレンを製造する際に課題を残す。これは、膨張能が不適切となり、そして低密度の生成物の製造ができないことによる。

10

【0009】

従来技術にはこうした要請があり、このため、本発明の目的は、迅速、簡便、頑強(robust)、かつ効率的な、固体粒子状ビニル芳香族ポリマー組成物の製造方法を提供することであり、この組成物は、実質的に改善された平均粒径及び粒径分布を有している。ここで、ビニル芳香族モノマーの重合物に加えて、製造されるポリマー粒子は、不透熱性剤、難燃剤、及び/又は発泡剤を有利なことに含んでいる。さらに、予備発泡能及びその結果発泡生成物の特性は、前記不透熱性剤が存在するか、及び/又は発泡剤の含有量が少ない場合でも、悪影響を受けないことが望ましい。

【発明の概要】

【0010】

本発明の課題は、請求項1、14及び15に記載された製造方法、並びに、請求項16に記載された使用によって解決されるが、好適な実施例は従属請求項で説明されており、さらに以下にも記載されている。

20

【0011】

本発明は、とりわけ、主要な特徴及び公的な実施態様を含む以下のものを提供する。これらは、それぞれ単独で又は組合せによって上記の問題を解決するのに貢献し、最終的にはさらなる有利な効果を提供する。

(1) 以下の工程を含む固形粒子状ビニル芳香族ポリマー組成物(vinyl aromatic polymer composition)の製造方法：(i) スチレン及び/又はスチレン誘導体、懸濁液安定化剤、少なくとも1つの開始剤及び難燃剤を任意に含んでもよい水性混合物を提供する工程； (ii) 前記工程(i)のスチレン及び/又はスチレン誘導体を懸濁重合によって重合させてシードを形成させる工程；及び(iii) 前記工程(ii)に引き続き、追加のスチレン及び/又はスチレン誘導体、並びに同一であるか又は異なる少なくとも1つの開始剤を形成された水性懸濁液に投入し、スチレン及び/又はスチレン誘導体をさらに重合させて、水性懸濁液を、シード重合によって製造する工程；ここで、前記(i)の工程で提供されるスチレン及び/又はスチレン誘導体の含有量は、前記工程(i)で供給される前記混合物の総重量の40重量%未満であり、前記工程(iii)の終了時に存在する水性懸濁液は、前記(iii)の工程の終了時に存在する前記懸濁液の総重量に対して少なくとも45重量%の懸濁有機相を含む。

30

40

【0012】

(2) 項目(1)に記載された方法では、工程(i)で提供される前記スチレン及び/又はスチレン誘導体の含有量は、前記工程(i)で提供される混合物の総重量の35重量%未満、好ましくは、30重量%未満、より好ましくは5~30重量%、さらに好ましくは10~30重量%であり、最も好ましくは20~30重量%である。

【0013】

(3) 上記項目(1)又は(2)に記載の方法では、工程(i)で提供される前記スチレン及び/又はスチレン誘導体は、少なくとも60%、好ましくは少なくとも65%、より好ましくは少なくとも70%、さらにより好ましくは少なくとも75%、最も好ましくは少なくとも80%が変換されている。

50

(4) 上記項目(1)～(3)に記載のいずれかの方法では、前記全工程において供給される総スチレン及び/又はスチレン誘導体は、最大で60%、少なくとも50%、好ましくは少なくとも45%、より好ましくは少なくとも40%、最も好ましくは少なくとも35%が工程(ii)において重合されている。

【0014】

(5) 上記項目(4)に記載された方法では、スチレン及び/又はスチレン誘導体は懸濁重合によって重合され、任意に界面活性剤を含み、前記任意に含まれる界面活性剤は、臨界ミセル濃度以下の濃度で含まれている。

(6) 上記項目(1)～(3)のいずれかに記載された方法では、続く工程(ii)で、全工程で提供されるスチレン及び/又はスチレン誘導体の少なくとも50%、好ましくは55%、さらに好ましくは少なくとも60%、そして、さらにより好ましくは少なくとも65%が重合されている。

10

【0015】

(7) 上記項目(6)に記載された方法では、続く工程(ii)で、スチレン及び/又はスチレン誘導体はシード重合によって重合されている。

(8) 上記いずれかの項目に記載の方法では、不透熱性剤(athermanous agent)が前記水性混合物に添加されており、好ましくは工程(i)において、前記不透熱剤が前記(i)で提供されるスチレン及び/又はスチレン誘導体の量に対して1～30重量%、より好ましくは、5～20重量%、より好ましくは、10～20重量%、そしてさらに好ましくは13～15重量%添加されている。

20

【0016】

(9) 上記いずれかの項目に記載の方法では、重合中及び/又は重合後に、好ましくは工程(iii)及び/又は工程(iii)の後に発泡剤を添加して、膨張性ビニル芳香族ポリマーを形成する。

(10) 上記項目(9)に記載の方法では、上記発泡剤は、工程(iii)においてスチレン及び/又はスチレン誘導体と同時に、投入される。

【0017】

(11) 上記項目(9)又は(10)に記載の方法では、発生されたビニル芳香族ポリマーが、ポリマー組成物の総重量に対して0重量%を超え、7重量%以下、好ましくは2～6重量%、そしてさらに好ましくは3～4重量%の発泡剤を含むように、前記発泡剤を添加する。

30

(12) 上記項目(9)～(11)のいずれかに記載の方法では、前記発泡剤はペンタンであり、好ましくは、イソペンタンとn-ペンタンとの混合物である。

【0018】

(13) 上記項目(8)～(12)のいずれかに記載の方法では、上記不透熱性剤は、固形粒子状不透熱性材料であり、好ましくはカーボンブラックであり、より好ましくはランプブラックである。

(14) 上記項目(13)のに記載の方法では、上記ランプブラックは、以下のいずれか又はそれらの特徴の組み合わせによって特徴づけられる：

(a) カーボンの非晶質及び/又は準結晶形を有すること；

(b) 15 to 25 m²/gの表面積を有すること；

40

(c) 低構造(low structure)を有し、好ましくは、ジブチルフタレート(DBP)の吸油量が約117mL/100gであること；

(d) 一次粒子径が60nm～200nmの範囲であること；

(e) 製造されるビニル芳香族ポリマー中に分散させたときに、凝集径が約1～6μmの範囲であること。

【0019】

(15) 上記項目(13)又は(14)に記載の方法によれば、上記不透熱性剤は、ランプブラック101である。

(16) 上記いずれかの項目に記載の方法では、工程(i)及び/又は(iii)における少なくとも1つの開始剤は、非芳香族開始剤、好ましくは、ルペロックス型の開始剤であり、さら

50

に好ましくはルペロックスV10、もっとも好ましくは1,1-ジメチルプロピル1-メトキシシクロヘキシルパーオキサイドである。

【0020】

(17) 上記いずれかの項目に記載の方法では、工程(i)で提供される少なくとも1の開始剤の量は、全工程において供給される開始剤の総量に対して最大限でも50%、好ましくは最大限でも45%、より好ましくは最大限でも40%、そしてさらに好ましくは最大限でも35%である。

(18) 上記いずれかの項目に記載の方法では、工程(i)における少なくとも1の開始剤は、工程(i)で提供されるスチレン及びノ又はスチレン誘導体に対して0.1~1.0重量%であり、好ましくは、工程(i)で提供されるスチレン及びノ又はスチレン誘導体に対して0.1~1.0重量の1,1-ジメチルプロピル1-メトキシシクロヘキシルパーオキサイドである。

10

【0021】

(19) 上記いずれかの項目に記載の方法では、上記難燃剤は有機性難燃剤であり、好ましくは臭素化ポリマー性難燃剤である。

(20) 上記いずれかの項目に記載の方法では、上記難燃剤は、さらに相乗剤を含む。

【0022】

(21) 上記いずれかの項目に記載の方法では、添加剤がさらに、重合前、重合中及びノ又は重合後に添加され、前記添加剤は、コモノマー、廃棄ポリスチレン(waste polystyrene)、熱可塑性ポリマー、核剤、結合剤、界面活性剤、親水化剤、顔料、染料、抗凝固剤(anti-lumping agent)又は帯電防止剤からなる群から選ばれるものである。

20

【0023】

(22) 上記いずれかの項目に記載の方法では、製造されたビニル芳香族ポリマーは、ゲル濾過クロマトグラフィーによって定量された、50,000から500,000 グラム/モルの平均分子量 M_w を示し、好ましくは、100,000から300,000グラム/モルの M_w を示す。

(23) 上記いずれかの項目に記載の方法では、製造されたビニル芳香族ポリマーのビーズ径の変動係数は30%未満、より好ましくは25%未満である。

【0024】

(24) 上記いずれかの項目に記載の方法では、工程(ii)は、85 ~ 130 、好ましくは90 ~ 115 、より好ましくは95 ~ 110 、さらにより好ましくは100 ~ 108 で行われる。

30

(25) 上記項目(1)~(23)のいずれかに記載の方法では、工程(ii)はビニル芳香族ポリマーのガラス転移点で行われる。

【0025】

(26) 上記いずれかの項目に記載の方法では、工程(ii)は、最大限でも4時間、好ましくは最大限でも3.5時間、さらに好ましくは最大限でも3時間、さらにより好ましくは最大限でも2.5時間、さらにより好ましくは最大限でも2時間行われる。

(27) 上記いずれかの項目に記載の方法では、工程(iii)における重合は、85 ~ 130 、好ましくは90 ~ 115 、より好ましくは95 ~ 110 、さらにより好ましくは100 ~ 109 で行われる。

40

【0026】

(28) 上記(1)~(26)のいずれかの項目に記載の方法では、工程(iii)における重合は、ビニル芳香族ポリマーのガラス転移点より高い温度で行われる。

(29) 上記いずれかの項目に記載の方法では、工程(iii)における重合は、最大限でも4時間、好ましくは最大限でも3.5時間、さらに好ましくは最大限でも3時間、さらにより好ましくは最大限でも2.5時間、さらにより好ましくは最大限でも2時間行われる。

【0027】

(30) 上記いずれかの項目に記載の方法では、製造されたビニル芳香族ポリマーの平均粒径は、少なくとも100 μm 、好ましくは少なくとも250 μm 、さらに好ましくは少なくとも500 μm 、さらになお好ましくは少なくとも750 μm 、特に好ましくは、少なくとも1.0mmである。

50

(31) 上記いずれかの項目(9)～(30)のいずれかに記載の方法は、さらに、膨張性のビニル芳香族ポリマーの予備発泡を含む。

【0028】

(32) 上記いずれかの項目(9)～(31)に記載の方法では、前記膨張性のビニル芳香族ポリマーが3～4%の発泡剤を含有している場合、当該ポリマーは20kg/m³未満に予備発泡される。

(33) 上記いずれかの項目に記載の方法では、工程(iii)に引き続き行われる追加の工程(iv)において、スチレン及び/又はスチレン誘導体の重合は、残ったスチレン及び/又はスチレン誘導体の残余分が予め決定された濃度になるまで行われる。

【0029】

(34) 上記いずれかの項目に記載の方法では、固形粒子状ビニル芳香族ポリマー組成物に代わる固体の粒子状アクリルポリマー組成物を、スチレン及び/又はスチレン誘導体に代えて、アクリルモノマー、アクリレートモノマー、及び/又はそれらの誘導体を供給し、重合させることによって調製する。

【0030】

(35) 膨張/発泡ポリマー生成物の製造方法は、以下の工程を含む：

(a) 上記項目(9)～(33)のいずれかに記載の固形の粒子状ビニル芳香族ポリマー組成物の調製を行なう工程；及び

(b) 上記発泡剤を含むビーズを膨張又は発泡させる工程。

【0031】

(36) 膨張/発泡ポリマー生成物の製造方法は、以下の工程を含む：

(a) 項目(34)に記載の固形の粒子状ビニル芳香族ポリマー組成物の調製を行なう工程；及び

(b) 上記発泡剤を含むビーズを膨張又は発泡させる工程。

【0032】

(37) 膨張性ポリスチレン(コ)ポリマー(EPS)；発泡性ポリマー；帯電防止性ポリマー；熱可塑性ポリマー；及びGPS、SBS、HIPS及びSANからなる群から選ばれるスチレン性コポリマーから選ばれるいずれかの生成物のための項目(1)～(33)のいずれかにおいて定義される製造方法の使用。

【図面の簡単な説明】

【0033】

【図1】図1は、従来の1工程懸濁方法と、本発明の組み合わせられた2段階の方法(COMBI)とを、懸濁系における水の量に対するスチレン含有量を、反応時間の関数としたときの典型的な対比を示す。

【0034】

【図2】図2は、本発明の組み合わせられた2段階方法と従来の1工程懸濁重合方法とを対するために、反応時間の関数として典型的なT()曲線を示す。ここで、T()は反応容器中の溶媒の温度から温度制御ユニットにおける冷却液の温度を引いた差分である。

【0035】

【図3】図3は、本発明の組み合わせられた2段階方法と従来の1工程懸濁重合方法とで製造された粒子のビーズ分布を対比した図である。

【発明を実施するための形態】

【0036】

以下に、本発明を記載された実施形態及び実施例を参照しつつさらに詳細に説明する。しかしながら、本発明は本発明の目的はこれらに何等限定されるものではない。

【0037】

本発明の第1の態様は、固体の粒子状ビニル芳香族ポリマー組成物の製造方法であり、ここで、上記方法は、(i)スチレン及び/又はスチレン誘導体、懸濁安定剤、少なくとも1つの開始剤、及び任意に難燃剤を含み、上記スチレン及び/又はスチレン誘導体の含有量が(i)で供給される組成物の総重量に対して40重量%未満である水性組成物を供給する

10

20

30

40

50

工程；

【0038】

(ii)(i)のスチレン及び/又はスチレン誘導体を懸濁重合によって重合させてシードを生成させる工程；及び(iii)(ii)に引き続いて行われる、追加のスチレン及び/又はスチレン誘導体、及び同一又は異なる少なくとも1つの開始剤を上記得られた水性懸濁物中に投入し、シード重合法によってスチレン及び/又はスチレン誘導体をさらに重合させて、(iii)の終了時に存在する懸濁物の総重量に対して、少なくとも45重量%の懸濁有機相を含む水性懸濁物を製造する工程；を含む。

【0039】

好ましくは、(iii)に引き続いて行われる追加の工程(iv)において、スチレン及び/又はスチレン誘導体の重合が、スチレン及び/又はスチレン誘導体の残余分が予め定められた濃度になるまで重合が行われる。

10

【0040】

驚くべきことに、固体の粒子状ビニル芳香族ポリマー組成物の製造のための迅速、簡便、頑強かつ効率的な工業的製造方法は、既に記載した(i)~(iii)の工程を実施することによって提供されることが見いだされた。意外なことに、簡便法が非常に優れた懸濁安定性、及び非常に優れた伝熱能を有する発熱反応の制御を提供することが見いだされた。

【0041】

有利なことに、実質的に改良された液滴/粒子の成長の制御、とりわけ、平均粒径、粒径分布、平均分子量及び分子量分布の制御を得ることができる。驚くべきことに、強い発熱反応は、本発明によって、重合全体の期間、懸濁物中の有機相の量が多くとも、そして開始剤の添加量が多くとも制御し続けることができ、さらに驚くべきことに不透熱剤の存在下においても制御し続けることが可能であった。

20

【0042】

新規かつ有利な方法は、水に対して比較的低い比率のスチレン及び/又はスチレン誘導体懸濁物を使用し、特別なシードを形成する第1段階と、シード重合によってスチレン及び/又はスチレン誘導体をさらに重合させる第2段階との組合せに基づく。上記方法の第1及び第2段階は中断することなく効率的に進行可能であり、特定された各段階の組合せは、懸濁物安定性、発熱反応に関して、とりわけ、不透熱剤、難燃剤、及び/又は発泡/膨張剤等の添加剤が存在しているときに、改善された制御を提供する。

30

【0043】

(iii)の終わりの懸濁物有機相は、発泡剤を含む添加剤、又は含まない添加剤と、スチレン及び/又はスチレン誘導体とを含むビニル芳香族ポリマーを含む。好ましくは、(iii)に引き続いて、工程(iv)による重合が行われる。工程(i)及び(ii)の懸濁重合の実施において、発泡しているか又は発泡された水性懸濁物は、攪拌又は激しく攪拌することが好ましく、水に対するスチレン及び/又はスチレン誘導体の割合を実質的に低下させる。とりわけ、この第1段階で提供されるスチレン及び/又はスチレン誘導体含有量は、組成物又は混合物の40%未満である。そして、含まれる構成成分に依存して、この水性懸濁物は、(i)で提供されるような液体のみ又は懸濁物であってもよく、好ましくは35重量%未満、より好ましくは30重量%未満、さらに好ましくは5~30重量%未満の間、さらにより好ましくは10~30重量%未満の間であり、最も好ましくは20~30重量%未満の間である。

40

【0044】

本発明は、優れた熱伝達能及び液滴/粒子成長制御という両方を有益なものとして提供する。驚くべきことに、しかしながら、水中でこのような低スチレン含有量の従来の製造方法と比べると、平均粒径、粒径分布、及び懸濁安定性が制御できるだけでなく、実質的にそれらが改良された。さらに、経済的に有用であるとともに魅力的な効率の良い方法全体は、この第1段階の懸濁重合と引き続くシード重合段階との組合せによって提供することができる。

【0045】

有利なことに、制御可能な液滴/粒子の成長曲線は、スチレンの量/比率、及びそれら

50

から生成された各々のポリスチレン含量を、懸濁重合工程(i)及び(ii)を含む第1段階において、40重量%未満、好ましくは35重量%未満、そしてより好ましくは30重量%未満まで、減少させることによって、達成された。

【0046】

スチレン、及び関連する各スチレン含量が、従来の1工程懸濁重合の場合のように高いならば、液滴/粒子の成長は厳しく制限され、甚だしく粒径の小さい粒子が生じ、粒径分布が望ましくない範囲にまで広がる可能性がある(実施例1~3並びに比較例1及び2参照)。

【0047】

また、水に対するスチレン及びポリスチレンの比が高い場合には、懸濁安定剤の量を、10所望の有用な粒径の液滴/粒子を得るためには有意に減少させる必要はないが、液滴/粒子成長曲線の制御が非常に難しいものとなる。しかしながら、不安定な懸濁物中における制御が十分にされていない重合では、粒径分布の幅が広がる。このような分布幅の広さ及び不適切な懸濁安定性に起因する平均粒子径の予測性の低さは、製造における生産性及び安全性において有害な効果である。

【0048】

さらに、粒径の小さい粒子の製造と比べて、粒径の大きな粒子の製造に際しては、一般的に、安定な懸濁液をつくるのがより難しい。このため、ビーズ径の成長に加えて、この方法の第1段階のいずれの時点においても、開始剤の濃度をある範囲に保ちつつ、スチレン及び/又はスチレン誘導体の量を水の量に対して相対的に低く保つことは、20本方法の伝達能を向上させる上で、大きく貢献し得る。

【0049】

このことは発生した熱を効率的に除去することができることを意味し、水相がこの系における熱伝達媒体として作用する。このため、重合全体を通して、安定な懸濁液の性能を有する制御可能な方法を提供することができる。好適な実施態様においては、上記ビニル芳香族ポリマーの平均粒子径は少なくとも100 μm 、より好ましくは少なくとも250 μm 、さらに好ましくは少なくとも500 μm 、さらにより好ましくは750 μm 、そしてとくに好適には1.0mmである。

【0050】

ここで、ビニル芳香族ポリマー及びビニル芳香族ポリマー組成物は、一般的には、スチレン性ポリマー又はスチレン性ポリマー組成物と表記され、スチレンの構成単位の存在に関連している。30

【0051】

他の特性及び提供された開始剤の性質等の規定(provisions)のうち、得ることができる粒子径から、乳化重合と懸濁重合方法とを区別することが可能であり、また、乳化重合と本発明の組合せ方法とを区別することも可能である。乳化重合で得られた粒子は、典型的には、約100~300nmの範囲とかなり小さい。ここで、乳化重合方法では、界面活性剤は科学的乳化のために使用され、反応は過剰な界面活性剤によって生じたミセル中で起こる。対照的に、懸濁重合及び本発明の懸濁重合工程では、懸濁安定化剤が使用される。

【0052】

さらに、機械的な攪拌は、分散及び/又は液滴形成に、例えば、せん断応力を介して貢献し得る。任意に、界面活性剤を含んでもよいが、一般的には、臨界ミセル濃度未満である。40

【0053】

工程(ii)のプロセスでは、工程(i)で提供されたスチレン及び/又はスチレン誘導体は、重合されて、少なくとも60重量%、好ましくは少なくとも65重量%、より好ましくは少なくとも70重量%、さらに好ましくは少なくとも75重量%、そして最も好ましくは少なくとも80重量%が重合体に変換される。好ましい実施形態では、懸濁重合を用いる第1の重合段階において、水に対して相対的に少ない量のスチレン及び/又はスチレン誘導体が、例えば、スチレン及び/又はスチレン誘導体の30重量%未満又は約23重量%が供給される50

【0054】

そして、スチレン及び/又はスチレン誘導体の80%超、これは上記の粒子の粒径の一致点(the size identity point of the particles)であるが、となるまで重合される。さらに、上記方法の工程(iii)においては、スチレンの変換が少なくとも70重量%となるまで、投入及びさらなる重合が行われることが好ましい。

【0055】

本発明によれば、比較的少ない量のスチレン及び/又はスチレン誘導体を最初に供給し、分散液又は懸濁液中で重合させる。好ましくは、工程(ii)では、全製造工程で供給されるスチレン及び/又はスチレン誘導体の最大限でも60%、好ましくは最大限でも50%、より好ましくは45%、さらに好ましくは40%、さらにより好ましくは35%が重合される。

10

【0056】

このことは、本方法の第1段階に続いて、全工程で提供されるスチレン及び/又はスチレン誘導体の少なくとも40%、好ましくは少なくとも50%、より好ましくは少なくとも55%、さらにより好ましくは少なくとも65%が重合されることを意味している。とりわけ、相対的に低いスチレン/水比を有する第1重合相の終了後、第2重合相が、好ましくは60~120分をかけてのスチレンの投入、及びさらに開始剤の投入によって開始され、懸濁物の有機層の含有量が少なくとも45%となるまでシード重合で反応が進む。

【0057】

好ましくは、スチレンの投入期間中及び期間後の残存スチレンレベルは最大限でも約30%、好ましくは20%未満に維持され、第1重合相からの懸濁安定性及び粒子径分布を維持し、及び/又はさらなる制御を行う。好ましくは、供給されたビニル芳香族ポリマー粒子の変動係数は、30%未満、さらに好ましくは25%未満である。粒径及び粒径分布は、DIN 66165-2 (1987-04)規格に記載されたふるい分析を用いて決定した。さらに、粒径及び粒径分布を決定する適当な方法もまた、光学顕微鏡又はレーザー散乱及び回折手法などが知られている。

20

【0058】

粒径をセットし調節して、さらに狭いピーズ分布幅を得るという性能は、規格外の粒子をなくすか最少にしなが、所望の生成物に最適、かつ最適な生成物の特性を有する粒子を効率よく生成させることができるという点で非常に有用である。これは、さらなる処理及び処理の経済性について大きな利益を与える。

30

【0059】

図1には、従来の1工程懸濁方法と、本発明の組合せの2段階方法とにおける懸濁系中の水量に対するスチレン含有量を、処理時間の関数として比較して示す。本発明によれば、重合中のいずれの時点においても存在するスチレンの量は、相対的に低く維持される。

【0060】

これは、発熱反応から放出された熱を制御し、消散させるという点で利点があり、次に、懸濁安定性を向上させ狭い分離量分布を得ることに貢献する。驚くべきことに、スチレン含量が少ないにも関わらず、生成に要する時間を短縮することができ、生成品のアウトプットは少なくとも、スチレンの使用量の多い従来の1工程懸濁方法と比べて、生成されたポリマーの量については適切であるか又は匹敵するものであり、標的粒径及び粒径分布の点でも好適である。

40

【0061】

図2には、実施例の T()温度プロファイルと比較例のそれとを比較して示す。すなわち、本発明の組合せの2段階方法の処理時間、及び従来の1工程懸濁方法の処理時間の関数として T()を示す。T()は、反応容器の媒体の温度から、温度制御ユニット内の冷却液(とりわけ、シリコンオイル)の温度を引いた値として定義される。好適な実施態様では、冷却液が、「反応容器のジャケット」に向かって、またジャケットから循環し反応容器の内容物を加熱/冷却する装置が使用される。

50

【0062】

反応容器中の媒体の温度と、反応容器のジャケット中の冷却液の温度との相違は、上記反応容器の壁からの熱伝導の原動力である。これは、本方法において発生される発熱と直接的に関連する。図2から明らかなように、熱フロー及びこうした発熱は、従来の1工程懸濁方法に比べて、本発明の組合せ方法で有意に少ない。

【0063】

これは、不透熱剤、とりわけランプブラックを同じ量で、又は同様の量で使用する場合に、重要である。これは、プロセス制御及び懸濁安定性の観点から有意な利益をもたらす。図2はまた、上記熱フロー及びこうした発熱がランプブラックの量の増加につれて増加することを示す。従来の1工程懸濁方法と、本発明の方法との比較は、US 5,189,069で提案された方法との比較にも応用できる。なぜなら、少なくとも発熱制御の点では、US 5,189,069の初期段階は、従来の1段階懸濁方法と本質的に対応しているからである。

10

【0064】

図3は、本発明の組み合わせられた2段階方法によって調製された粒子組成物の粒径分布と、従来の1工程懸濁方法で製造されたものとの比較を示す。図3に示されるように、比較例2、すなわち、従来法では、分布は非常に幅広く(表1も参照されたい。)、かなりの割合で尾を引いているか、大きな粒径の端にむかって歪んでいる。

【0065】

このことは、従来法で調製された粒子のかなりの部分が規格外であると考えられることを意味し、そして、特別な用途には使用できないことを意味する。対照的に、本発明の方法では狭い分布幅を好適に得ることができ、同時に有用な標的粒径になることを意味する。驚くべきことに、そして有利なことに、これは、不透熱剤を添加したときにも達成され得る。

20

【0066】

好ましくは、不透熱剤は、水性混合物、すなわち、水性の分散物又は懸濁物に添加される。とりわけ、不透熱材料は、好ましくは工程(i)で供給され、工程(ii)で懸濁重合の間に形成されるシード中に取り込まれる。好ましくは、不透熱剤は、スチレンモノマー中に予め分散されている。

【0067】

不透熱材料の負荷量は、様々とすることができる。不透熱材料は工程(i)で提供されるときは、好ましくは、(i)で使用されるスチレン及び/又はスチレン誘導体の量に対して1~30重量%、より好ましくは5~20重量%、さらに好ましくは10~20重量%、そしてさらにより好ましくは13~15重量%の不透熱材料が供給される。高負荷量の不透熱材料が粒子中に取り込まれ得るということは、非常に有利でありまた驚くべきことである。

30

【0068】

こうして、シード重合が引き続き行われる場合でも、不透熱剤をさらに添加する必要はなく、最終的に得られた粒子は十分な量の不透熱剤、例えば、最終粒子中に約5%の不透熱材料を含んでおり、所望の低いラムダ値と実質的に低下した熱伝導性を有する効率的な絶縁性能とを提供する。驚くべきことに、本方法の第1段階では、多量の不透熱剤、例えば、12重量%又は15重量%が、発熱反応の間に容易に取り込まれ、安定な懸濁物を維持し、短時間のプロセス全体を通して、狭い粒径分布を有する最終粒子を製造することができる(実施例1及び2、図3を参照されたい)。

40

【0069】

一般的に、処方(formulation)中への不透熱剤の取込みは問題が多い。なぜなら、懸濁物の熱プロファイル及び挙動が変動し、さらに、例えば、懸濁剤、開始剤及び添加剤等の機能性の変化、低下又は阻害は、潜在的に懸濁物の不安定化につながる。このため、本発明による不透熱剤が、負荷量が多い場合であっても単純な様式で簡便かつ迅速に取り込まれるということは、予期し得ない有利なものである。さらに、不透熱性材料の存在にも関わらず(通常、これは不安定化という効果を予期させる)、発熱及び懸濁安定性の制御が維持されたことは驚くべきことである。

50

【0070】

この有益な効果は、実施例1及び2で例証されており、比較例1と対照することができる。比較例1では、不透熱剤の存在下では懸濁物が形成されず、懸濁物の合体が観察された。このことは、従来の1工程の方法において高い発熱の熱移動は、不透熱剤の存在下では、ほぼ起こらないことを示す。

【0071】

従来の1工程方法における熱移動の制限は、こうして、従来の懸濁方法において添加される不透熱剤の量を制限する。対照的に、本発明の方法において、発熱反応及び懸濁安定性の制御は、種々の濃度の不透熱剤でも維持される(表1も参照されたい)。

【0072】

このことは、不透熱剤の量が同等であったときに、本発明の組合せ方法が、従来の1工程の方法と比べて、有意に優れた熱伝導効果を有することを証明した。驚くべきことに、発熱を非常によく制御し、管理することができる。本発明の方法の実施によって得られる好適な狭い粒径分布から、この観察が、少なくとも一部は、有利かつ安定な懸濁条件に基づくものであるということが確認された。

【0073】

実際的な上限によって結局は制限されるが、驚くべきことに、高い不透熱剤の量がこのようにして、好ましくは本方法の第1工程で添加されても、許容できないような熱伝導の問題は生じない(実施例1を参照されたい。)。また、しかしながら、不透熱性剤の不存在下、すなわち不透熱性剤を添加しない場合にも、本発明の組合せ方法は、有意かつ有益な利点を与える。とりわけ、不透熱性材料の不存在下でも、狭い粒径分布が得られ(実施例3及び図3を参照されたい。)、製造プロセス中の好適な懸濁安定性が確認され(実施例3及び図2を参照)、同時に所望のかつ有用な粒径にすることを可能にする(表1を参照されたい)。

【0074】

改良された絶縁値を提供しようとするEPSの応用では、典型的には上記不透熱性剤の含有量を増やす必要がある。冷却能についての反応容器の一般的な制限の範囲内での熱伝達の悪さを補償するために、従来の懸濁重合では、それに応じてEPS/水の比を下げる必要がある。このことは、しかしながら、生産性を低下させ、そして製造コストを上昇させることを意味する。対照的に、本発明の組合せ方法は、高いEPS/水の比を提供することを可能にし、こうして、方法の効率性、生産性及びコストについての利益を与える。

【0075】

不透熱性剤は、好ましくは、固体の不透熱性材料であり、より好ましくはカーボンブラックであり、さらに好ましくはランプブラックである。好適な実施態様においては、ランプブラックは、以下の1つの特徴又は複数の特徴の組合せで特徴づけられる：アモルファス炭素及び/又は結晶性炭素を含み、好ましくは炭素形アモルファスであり； $15\sim 25\text{m}^2/\text{g}$ のBET面積を有し；低ストラクチャー(structure)、好ましくはジブチルフラレート(DBP)吸収量が $117\text{mL}/100\text{g}$ であり； $60\text{nm}\sim 200\text{nm}$ の範囲の一次粒子を含み；製造されるピニル芳香族中に分散させたときに凝集粒子のサイズが $1\sim 6\mu\text{m}$ の範囲である。特に、好適な実施態様では、上記不透熱剤はランプブラック101である。

【0076】

発泡剤、好ましくはペンタン、より好ましくはイソペンタンとn-ペンタンとの混合物、を、好ましくは重合反応中及び/又は重合後に添加し、膨張性のピニル芳香族ポリマーを製造する。好適な実施態様においては、発泡剤は、工程(iii)及び/又は(iv)で添加する。驚くべきことに、上記発泡剤は、(iii)におけるスチレン及び/又はスチレン誘導体との同時期に投入できることが見いだされた。これは、取扱い並びに処理時間及び制御につ

10

20

30

40

50

いて有意は効果を与えるが、方法の安定性に対して有害な効果は与えない。

【0077】

好ましくは、発泡剤は以下の量で添加され、製造された膨張性のビニル芳香族ポリマーは、ポリマー組成物の総重量に対して0重量%を超え、7重量%以下、より好ましくは2重量%~6重量%、そしてさらにより好ましくは3重量%~4重量%を含む。「膨張性」及び「発泡性」という用語は、発泡剤又は起泡剤が粒子状のポリマー組成物中に存在することを意味する。

【0078】

有利なことには、ペンタン等の発泡剤を少量使用したときでも、膨張性のポリスチレンの適切な膨張特性が提供される。実施態様においては、本方法は、さらに膨張性のビニル芳香族ポリマーの予備膨張を含む。驚くべきことに、本発明の組合せ方法は、膨張性のポリマーを製造する45%又はそれ以上のポリマー懸濁物有機相を提供し、ここで、鍵となる予備膨張能及び起泡生成物特性、とりわけ、膨張性ポリスチレンの処理性能を設計するための主要なファクターを代表する、分子重量及び分子重量分布を調整し、制御することができる。

10

【0079】

とりわけ、発泡剤/起泡剤の量は少量で十分である。なぜなら、工程全体を通して優位性のある懸濁物のスチレン/水の比を維持しながら、適切な低分子量のポリスチレンを、強い発熱反応を制御することによって生成することができる。好ましくは、上記生成されたビニル芳香族ポリマーは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで定量された、平均分子量 M_w が50,000~500,000g/モル、好ましくは100,000~300,000g/モルである。好適な実施態様においては、3~4重量%の発泡剤を含有する膨張性のビニル芳香族ポリマーを生成させ、ここで、上記ポリマーを20kg/m³未満まで予備発泡させることができる。

20

【0080】

有利なことに、本発明は、固体のビニル芳香族ポリマー粒子調整のための容易かつフレキシブルな方法を提供する。ここで、本方法は、不透熱性剤を粒子中に含んでも含まなくてもよい、及び/又は上記発泡剤を粒子中に含んでも含まなくてもよい、というように容易に変化させることができる。加えて、1以上の難燃剤、好ましくは難燃剤の相乗剤、を上記組成物に任意に添加され、これらは、全組成物の総重量に対して、好ましくは0.5~10重量%、より好ましくは約1重量%の量で使用することができる。

30

【0081】

好ましくは、難燃剤は有機性の難燃剤であり、より好ましくは臭素化されたポリマー性難燃剤、例えば、エメラルドシリーズの臭素化されたポリマー性難燃剤から選択される。特に好ましい実施態様では、上記臭素化されたポリマー性エメラルド3000が使用される。好適な難燃剤はまた、塩素化されそして臭素化された難燃剤(fire or flame retardants)、過酸化物、リン化合物又はそれらの混合物等の公知のハロゲン化難燃性物質及び非ハロゲン化難燃性物質からなる群から選ばれるが、それらには限定されない。

【0082】

実施例は、臭素化化合物、ヘキサブプロモシクロドデカン(HBCD)、リン酸トリフェニル(TPP)等のリン酸化合物、及びポリフェニレンオキシド/エーテル等の他の化合物を含むがそれらに限定されない。

40

【0083】

本発明の方法は、種々の生成物のためのフレキシブルな生成を可能にする。ここで、上記生成物の生産物は、所望の生産物、例えば、白色PS、白色EPS、灰色PS及び灰色EPS等に、容易に調整することができる。重合前、重合中及び/又は重合後に、さらに添加剤を任意に加えることができ、ここで、上記の添加剤は、コノモマー、廃棄ポリスチレン、熱可塑性ポリマー、核剤、結合剤、界面活性剤、親水性付与剤(hydrophilizer)、顔料、染料、抗凝固剤又は帯電防止剤からなる群から選ばれる。

【0084】

かくして、上記の方法は、多様化ポテンシャル、例えば、不透熱性剤、開始剤、難燃系、

50

添加剤、充填剤等の存在、型及び量に関してこれらを多様化するポテンシャルが向上しており、改良された製品性能のための将来の要請を満たすためのポテンシャルを有する。

【0085】

本発明は、既に存在しており、ビニル芳香族ポリマー粒子の懸濁重合及び/又はシード重合に使用されている装置を、本発明の組合せられた2段階方法でそのまま使用できるという効果を提供する。装置への適用を任意に行なうことにより、工程(iii)における投入が可能となる。好適な実施例では、工程(iii)において、スチレン及び/又はスチレン誘導体、開始剤及び任意の発泡剤/起泡剤を、スチレン残余部分が約20%未満で維持される速度で、工程(iii)のいずれかの時点で、そして任意に工程(iv)でも、徐々に投入する。

【0086】

好ましくは、工程(i)及び/又は(iii)において少なくとも1つの開始剤が非芳香族の開始剤、より好ましくはルペロックス型の開始剤、そして最も好ましくは、1,1-ジメチルプロピル1-メトキシシクヘキシルパーオキサイドを含む。好適な実施態様においては、工程(i)で提供される少なくとも1つの開始剤の量は、最大限でも全工程で提供される開始剤の50%、より好ましくは、最大限でも45%、さらに好ましくは最大限でも40%、そしてさらに好ましくは最大限でも35%である。

【0087】

驚くべきことに、ランプブラックなどの不透熱性剤を懸濁物中又は混合物中に添加したときに、効果的かつ効率的な重合及び安定な懸濁物が、不透熱性剤の存在にも関わらず得られる。好ましくは、工程(i)における少なくとも1つの開始剤は、工程(i)で提供されるスチレン及び/又はスチレン誘導体に対して0.1~1.0重量%の量で供給され、1,1-ジメチルプロピル1-メトキシシクヘキシルパーオキサイドを、工程(i)で提供されるスチレン及び/又はスチレン誘導体に対して0.1~1.0重量%の量で提供することが好ましい。

【0088】

有利なことに、本発明の組合せ方法の第1段階における懸濁物又は混合物中のスチレン及び/又はスチレン誘導体の量が比較的少ないにも関わらず、工程(i)において供給された比較的多い開始剤の量によってより迅速な変換及び迅速なシード形成が起こり、同時に比較的低分子量のポリマーが生成される。

【0089】

また、懸濁物又は混合物中に高濃度の不透熱性物質が供給された時でさえも、驚くべきことに、不透熱性物質の存在下で、迅速かつ効率的な重合が行われ、ここで、不透熱性物質が高負荷量であっても、効率的に粒子中に取り込まれる。

【0090】

工程(i)において上記不透熱性物質が供給され、工程(ii)の懸濁重合の間にシード粒子中に取り込まれたとき、その後に行われるシード重合後に得られる最終粒子は不透熱性物質の不均一な分布を示すこと、ここで、粒子のコア部分は、外側及びシェル部分に比べて高濃度の不透熱性剤を含み、不透熱性剤は、表面層には存在しないか、又は実質的に存在しないように制御することができる。不透熱性剤が表面層に存在しないか、又は実質的に存在しない実施態様は、融合能、偶発的放出及びダスト生成等の所望の応用に対して有利である。

【0091】

上記方法においては、重合中に、スチレンを実質的に重合させるように温度を維持する。好ましくは、工程(ii)及び工程(iii)の重合を、85 ~ 130 °C、より好ましくは90 ~ 115 °C、さらに好ましくは、95 ~ 110 °C、そしてさらに好ましくは100 ~ 109 °Cの温度範囲で行う。好ましい実施形態では、懸濁重合及びそれに続く懸濁シード重合の両方を、ビニル芳香族ポリマーのガラス転移点で行う。この方法により、さらに改良された発熱反応の制御と、よりよい熱放散/熱伝導及び改良された懸濁安定性を得ることが可能となる。

【0092】

上記混合物、すなわち、分散物又は各懸濁物中に提供される比較的濃度のスチレン及び

10

20

30

40

50

ノ又はスチレン誘導体の濃度が比較的低いにもかかわらず、工程(i)において、組合せ方法全体のみならず本発明の第1及び第2段階はそれぞれ、驚くほど速やかに進行し、両立が可能で、生成物の終了及び種類についても経済的に魅力的である。驚くべきことに、組み合わせられた、継続性のある方法は、従来型のスチレンの負荷量の多い従来の1工程懸濁重合法よりも、迅速である。好ましくは、工程(ii)及び(iii)における重合は、それぞれ、最大限でも4時間、より好ましくは最大限でも3.5時間、さらに好ましくは3時間、さらにより好ましくは2.5時間、そしてよりさらに好ましくは2時間、行う。使用された開始剤の量及びモノマーのゆっくりした投入及び膨張の減少により、処理時間の改善につながる。

【0093】

本願の発明において、原材料として使用されるモノマーは、スチレンのようなビニル芳香族モノマーである。スチレンが最も好適な実施態様であるが、本願発明は原材料として、当然ながらスチレンモノマーに限定されない。それゆえ、ポリマー及びノ又は(コ)ポリマー等の、(コ)ポリマーの調製に使用されるモノマーは、ビニルモノマーからなる群、好ましくは、1位～3位がアルキル基で置換されたスチレン誘導体、ハロゲン化スチレン、メタクリル酸又はメタクリレート、アクリル酸又はアクリレート、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、マレイン酸及びそのエステル、無水マレイン酸、フマル酸及びそのエステル、及びアクリロニトリル等のスチレン又はスチレン誘導体からなる群から選ぶことができるが、これに限定されることはない。

【0094】

このため、発明の別の態様において、スチレン及びノ又はスチレン誘導体の代わりに、アクリル酸モノマー及びノ又はアクリル酸誘導体モノマーを本発明により供給して重合させることで、固体の粒子状ビニル芳香族ポリマーを製造する代わりに、固体の粒子状アクリル酸ポリマー組成物を製造する方法を提供する。粒子状のアクリル酸ポリマー組成物は、例えば、破損や弾性に対する耐性のような機械的性質、及び屋外用製品における耐久性及び耐候性だけでなく、透明度の点でも利益を提供しうる。特に好適な実施態様においては、前記粒子は、ポリメタクリル酸メチル(PMMA)及びノ又はポリアクリル酸メチル(PMA)を含み、最も好ましくはPMMAを含む。特に好ましいPMMAは、粒子中に含まれる唯一のビニルポリマーであり、任意にさらにPMMAを膨張させる膨張剤を含む。好ましく及び望ましくは、不透熱性剤を含むことができる。

【0095】

工程(i)で供給される懸濁安定化剤は、例えば、部分的に加水分解したポリビニルアルコール又はポリビニルピロリドンのような水溶性有機ポリマーからなる群、またはマグネシウム、カルシウム、アルミニウム及びクレーからなる微細な無機塩からなる群から選ぶことができ、追加の界面活性剤は含んでも含まなくてもよい。界面活性剤をさらに含む場合は、臨界ミセル濃度の濃度以下、好ましくは臨界ミセル濃度より十分低い濃度で含むようにする。

【0096】

乾燥発泡性スチレン性ポリマービーズは、化学品で表面を被覆し、断熱性を実質的に向上させた断熱板を製造する。こうした化学品は、典型的にはステアリン酸亜鉛のような抗凝集剤、及びその他ステアリン酸の有機化合物などである。

【0097】

当該方法の優位性は、とりわけ、懸濁物の安定性を維持し、発熱反応、分子量及び分子量分布、粒径と粒径分布とを制御及び調整できることにある。不透熱性剤を取り入れる場合、ダスト生成及び暴露が減少する。得られる固形物及び処理時間、並びにこのような生産性と生産能力は好適であり、エネルギー効率は好適で製造される規格外粒子は少ないので、好適な生産コストに至る。低ラムダ値/灰色発泡スチロール、及びノ又は低ペンタン発泡スチロールの生産能により、環境に対する利益が提供される。工程全体の効率性は、第一段階において、制御された好ましい方式によりシードを形成させることに特化した懸濁重合と、それに続く同じ工程における同じ反応容器内でのシード重合の有利な組合せに基

10

20

30

40

50

づいている。

【0098】

さらに、本発明によれば、膨張性スチレンポリマー粒子は、実質的に制御された重合の制御の下に製造されるので、従来の1工程の懸濁重合化方法に比べて、有意な改善として、狭い粒径分布を得ることができる。さらに有利なことは、粒径分布の狭い発泡スチロールビーズを、幅広い粒径から、それぞれ所望の平均粒径を有するビーズを選んで作ることができ、そしてそれゆえに最終製品の幅広い応用範囲に利用することができる。

【0099】

別の態様においては、膨張性/発泡性ポリマー製品の製造方法は、本発明による固体の粒子状ビニル芳香族ポリマー組成物を調製する工程を実施し、膨張剤を含む粒子を膨張又は発泡させる工程を備える方法によって提供される。従来技術では、予備膨張及びブロック成形が行われる。

10

【0100】

さらに本発明の別の態様は、膨張性ポリスチレン(コ)ポリマー(EPS)、発泡性ポリマー、帯電防止性ポリマー、熱可塑性ポリマー、並びにGPS、SBS、HIPS及びSANから選ばれるスチレン性ポリマー重合体からなる群から選ばれるいずれかの製品の製造のための、本願発明の方法の使用である。

【0101】

<実施例及び比較例>

以下に、本発明を、実施例及び比較例を示し、さらに懸濁安定性及び粒子サイズ分布の観点から、有意な改良を実証しつつ説明する(表1及び図2並びに図3参照)。

20

【0102】

<比較例1>

攪拌反応器に、2,061gの脱塩水、8.29gのピロリン酸四ナトリウム、35.0gの硫酸マグネシウム・7水和物を入れた。41mgの過硫酸カリウム、1.85gのポリエチレンワックス、10.24gのリン酸三カルシウム及び1.23gのリン酸ナトリウムを入れた。1,746gのスチレンを含むモノマー溶液、5.54gの1,1-ジメチルプロピル1-メトキシシクロヘキシルパーオキシド(アルケマ(Arkema)社製のルペロックス(Luperox) V-10)、18.45gの臭素化ポリマー(ケムツラ(Chemtura)社製のエメラルド(Emerald)3000)、9.23gの過酸化ジクミル及び92gのカーボンブラック(オリオン・エンジニアード・カーボン社(Orion Engineered Carbon GmbH)製のランプブラック(Lamp Black)101)を加えた。懸濁物を109 に加熱し、この温度で95分間重合させた。131gのペンタン、80%n-ヘプタン:3.39gのt-ブトキシペルオキシ2-エチルヘキシルカーボネートを含む20%イソペンタンとの組成物(Arkema社製のルペロックス(Luperox)TBEC)を、125 に加熱する前に加えた。温度が125 に達したところで、直ちに132 に上げ(高発熱)、懸濁物を合体させた。前記 T曲線を、図2に示す(T = 温度(反応媒体) - 温度(冷却/加熱浴))。粒子の分析を表1に示す。

30

【0103】

<比較例2>

1,608gの脱塩水、3.37gのリン酸三カルシウム及び6.7mgの過硫酸カリウムを含む攪拌反応器に、1,588gのスチレン、6.72gの75%-過酸化ジベンソイル、2.21gのポリエチレンワックス、5.89gのヘキサプロモシクロドデカン及び4.45gの過酸化ジクミルを加えた。反応器に蓋をし、0.5パールの窒素ブランケットで加圧し、92 に加熱した。92 で304分後、15gの脱イオン水及び5.8gのリン酸三カルシウムを加えた。92 で354分後、上記反応容器を室温まで冷却した。上記 T曲線を図2に示す(T = 温度(反応媒体) - 温度(冷却/加熱浴))。粒子分析を表1及び図3に示す。

40

【0104】

(実施例1)

1,976gの脱塩水を含む反応容器に、82mgの過硫酸カリウム、8.29gのピロリン酸四ナトリウム、35.0gの硫酸マグネシウム・7水和物、10.24gのリン酸三カルシウム、1.23gのリン酸ナトリウム及び1.85gのポリエチレンワックスを加えた。

50

615gのスチレン、2.15gの1,1-ジメチルプロピル1-メトキシシクロヘキシルパーオキシド(アルケマ社製のルペロックスV-10)、18.45gの臭素化ポリマー(ケムツラ社製のエメラルド3000)、9.23gの過酸化ジクミル及び92.0gのカーボンブラック(オリオン・エンジニアード・カーボン社製のランプブラック101)を含む第1モノマー溶液を、上記反応容器に入れた。懸濁物を109 に加熱し、この温度で95分間維持した。このプロセスを継続する前に、42gの水に溶解させた0.42gのドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムで懸濁物を安定化させた。

【0105】

引き続き、1,131gのスチレン、3.39gの1,1-ジメチルプロピル1-メトキシシクロヘキシルパーオキシド(アルケマ社製のルペロックスV-10)、及び1.24gのt-ブチルペルオキシ2-エチルヘキシルカーボネート(アルケマ社製のルペロックスTBEC)を含むモノマー溶液を180分以上かけて加えた。131gのペンタン(80% n-ペンタン/20%イソペンタン)を、上記のスチレン/開始剤投入の最後の30分間で投入した。懸濁物をその後125 に加熱し、スチレンモノマー含量を減少させた。T曲線を図2に示す(T = 温度(反応媒体) - 温度(冷却/加熱浴))。粒子の分析を表1及び図3に示す。

【0106】

(実施例2)

2,047gの脱塩水を含む攪拌反応容器に、40mgの過硫酸カリウム、0.31gのピロリン酸四ナトリウム、4.60gの硫酸マグネシウム・7水和物、4.83gのリン酸三カルシウム、0.27gのリン酸ナトリウム、及び0.62gのポリエチレンワックスを加えた。

【0107】

615gのスチレン、2.15gの1,1-ジメチルプロピル1-メトキシシクロヘキシルパーオキシド(アルケマ社製のルペロックスV-10)、18.45gの臭素化ポリマー(ケムツラ社製のエメラルド3000)、9.23gの過酸化ジクミル及び46.0gのカーボンブラック(オリオン・エンジニアード・カーボン社製のランプブラック101)を含む第1モノマー溶液を、上記反応容器に入れた。懸濁物を109 に加熱し、この温度で90分間維持した。このプロセスを継続する前に、溶解させた0.75gのドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、5gのリン酸三カルシウム及び50gの水の混合物で懸濁物を安定化させた。

【0108】

引き続き、1,131gのスチレン、3.39gの1,1-ジメチルプロピル1-メトキシシクロヘキシルパーオキシド(アルケマ社製のルペロックスV-10)、及び1.24gのt-ブチルペルオキシ2-エチルヘキシルカーボネート(アルケマ社製のルペロックスTBEC)を含むモノマー溶液を180分以上かけて加えた。131gのペンタン(80% n-ペンタン/20%イソペンタン)を、上記のスチレン/開始剤投入の最後の30分間で投入した。懸濁物をその後125 に加熱し、スチレンモノマー含量を減少させた。T曲線を図2に示す(T = 温度(反応媒体) - 温度(冷却/加熱浴))。粒子の分析を表1及び図3に示す。

【0109】

(実施例3)

2,047gの脱塩水を含む攪拌反応容器に、18mgの過硫酸カリウム、0.14gのピロリン酸四ナトリウム、0.73gの硫酸マグネシウム・7水和物、0.29gのリン酸ナトリウム、6.61gのリン酸三カルシウム、及び0.62gのポリエチレンワックスを加えた。

【0110】

615gのスチレン、2.15gの1,1-ジメチルプロピル1-メトキシシクロヘキシルパーオキシド(アルケマ社製のルペロックスV-10)、18.45gの臭素化ポリマー(ケムツラ社製のエメラルド3000)、9.23gの過酸化ジクミルを含む第1モノマー溶液を、上記反応容器に入れた。懸濁物を109 に加熱し、この温度で90分間維持した。その後、6.0gのリン酸三カルシウム、15gの脱イオン水、及び86mgのドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを加えた。

【0111】

引き続き、1,131gのスチレン、3.39gの1,1-ジメチルプロピル1-メトキシシクロヘキシルパーオキシド(アルケマ社製のルペロックスV-10)、及び1.24gのt-ブチルペルオキシ2

10

20

30

40

50

-エチルヘキシルカーボネート(アルケマ社製のルベロックスTBEC)を含むモノマー溶液を180分以上かけて加えた。133gのペンタン(80% n-ペンタン/20%イソペンタン)を、上記のスチレンノ開始剤投入の最後の30分間で投入した。懸濁物をその後125 に加熱し、スチレンモノマー含量を減少させた。T曲線を図2に示す(T = 温度(反応媒体) - 温度(冷却/加熱浴))。粒子の分析を表1及び図3に示す。

【0112】

(実施例4)

実質的低ペンタン(substantially low pentane)を含む白色EPS/PS(このポリマーは、20g/L以下に予備発泡させることができる)は、本発明の組合せ方法で調製することができ、ここで、比較例2で用いられた型の懸濁剤を使用し、カーボンブラック/不透熱性剤を加えず、少量のペンタンを投入した。

10

【0113】

比較例2の不透熱剤は含めなかった。得られた粒子ノビーズ径の分布は、比較的幅が広く(表1参照されたい。)、かなりの部分が尾を引いているか、又は大きな粒径の端に向かって、歪んでいた(図3参照)。

比較例1の1工程の方法は不透熱性剤を含み、懸濁物の合体前に、比較的小さな平均粒径を有する懸濁物は形成されなかった。

【0114】

驚くべきことに、実施例1及び同2では、不透熱性剤の存在にもかかわらず、粒子径ノビーズ径の分布全体にわたって改良された制御がなされていた。左右対称なビーズ径分布を有する大きな平均粒径が得られた(表1及び図3参照)。不透熱性剤の存在下における発熱の制御は有利であった(図2参照)。実施例3は、不透熱性剤を添加せずに行われ、ここで、十分に制御されたプロセスにおいて、有用な粒子径及び粒子分布を有する白色EPSが得られた(図2及び3参照)。

20

【0115】

平均粒径及び粒径分布は、DIN 66165-2 (1987-04)規格に記載されたふるい分析を用いて決定した。

【0116】

実施例で示し、比較例と対比したように、本発明は、実質的に改良された懸濁安定性を有する制御可能なプロセスを提供した。ポリマー粒子(ビニル芳香族モノマー及び任意に難燃剤及び/又は発泡剤を含み、不透熱剤すら含み得る)の実質的に幅の狭い粒子径分布及び粒径分布によって証明された。また、本発明は、低ペンタン低密度のEPSの製造方法を提供した。

30

【0117】

【表 1】

比較例1及び2、並びに実施例1、2及び3による実験パラメータ及び結果

	比較例1	比較例2	実施例1	実施例2	実施例3
	方法のタイプ	1工程	1工程	組合せ	組合せ
ランプブラック [%-スチレン]					
工程 (i+ii)		0	15.0	7.5	0
終了工程 (iii)		0	5.3	2.7	0
最終	5.3	0	5.3	2.7	0
重合温度 [°C]	109	92	109	109	109
純開始剤 [%-全スチレン]	Luperox V-10	BPO	Luperox V-10	Luperox V-10	Luperox V-10
工程 (i+ii)			0.11	0.11	0.11
工程 (iii)			0.18	0.18	0.18
最終	0.29	0.32	0.29	0.29	0.29
懸濁安定化剤 [%-水]	2.8	0.9	2.8	0.9	0.7
発泡剤 [%-全ポリマー組成物重量]	6.54	0	6.53	6.69	6.85
スチレン/ポリスチレン含量、工程 (i+ii) [%-全懸濁物重量]			20.9	20.9	21.5
有機相、工程 (iii) [%-全懸濁物重量終了工程 (iii)]			49.2	48.1	47.9
最終	48.6	49.3	49.2	48.1	47.9
スチレン工程 (i+ii) [%-全スチレン]			35.2	35.2	35.2
実際の ΔT 曲線については、図2参照					
0分後 ΔT (°C)	0	0	0	0	0
60分後 ΔT (°C)	5.5	1.1	1.1	0.3	1.2
120分後 ΔT (°C)	6.0	0.9	2.0	-0.3	1.2
180分後 ΔT (°C)	懸濁物	0.7	2.3	2.5	1.5
240分後 ΔT (°C)	失敗	1.3	4.5	0.2	1.5
300分後 ΔT (°C)		2.5			
D' [mm]	109°C相の間 <0.4	1.20	1.04	0.91	0.88

【0118】

T= 温度 (反応槽) - 温度 (冷却/加熱浴), CV=(標準偏差)/(標準ピーズ径) × 100で求めた変数の係数、D'=平均ピーズ径、1-工程=100%の全スチレンで開始、組合せ=工程 (i+ii) において60%未満の全スチレンで開始、工程 (iii) のシード重合において40%超のスチレン残部を重合させる (本発明の方法)

10

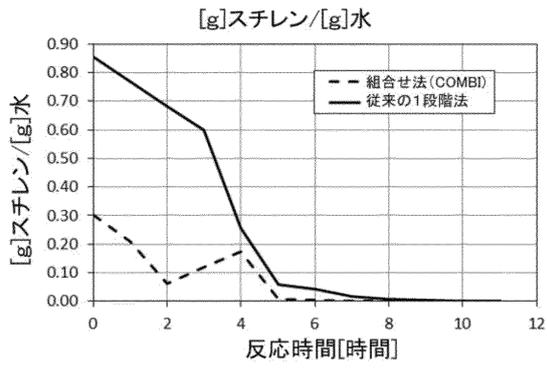
20

30

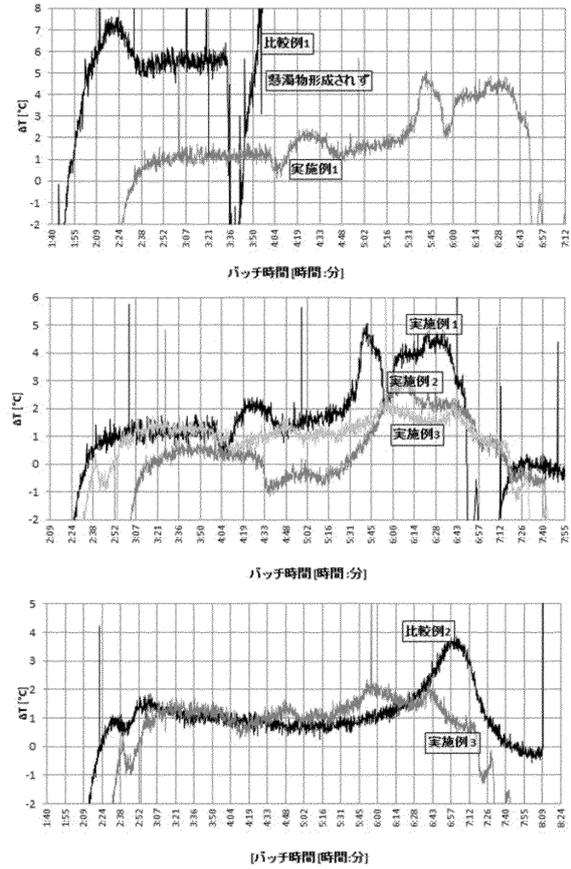
40

50

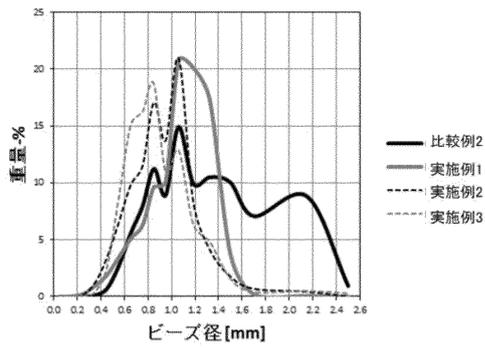
【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】



フロントページの続き

審査官 藤井 明子

- (56)参考文献 特開平04 - 279607 (JP, A)
特表2013 - 513680 (JP, A)
特表2001 - 522383 (JP, A)
特開2011 - 105935 (JP, A)
特開平08 - 109279 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08F 2/00 - 2/60、12/08
C08J 9/14