

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5775103号  
(P5775103)

(45) 発行日 平成27年9月9日(2015.9.9)

(24) 登録日 平成27年7月10日(2015.7.10)

| (51) Int.Cl. |           | F I         |     |
|--------------|-----------|-------------|-----|
| CO8L 101/00  | (2006.01) | CO8L 101/00 |     |
| CO8L 61/08   | (2006.01) | CO8L 61/08  |     |
| CO8G 8/28    | (2006.01) | CO8G 8/28   | B   |
| CO8J 9/04    | (2006.01) | CO8J 9/04   | CES |
| CO8L 25/02   | (2006.01) | CO8J 9/04   | IO3 |

請求項の数 7 (全 17 頁) 最終頁に続く

|              |                              |           |                       |
|--------------|------------------------------|-----------|-----------------------|
| (21) 出願番号    | 特願2013-16450 (P2013-16450)   | (73) 特許権者 | 502141050             |
| (22) 出願日     | 平成25年1月31日(2013.1.31)        |           | ダウ グローバル テクノロジーズ エル   |
| (62) 分割の表示   | 特願2010-548777 (P2010-548777) |           | エルシー                  |
| 原出願日         | 平成21年1月30日(2009.1.30)        |           | アメリカ合衆国 ミシガン州 48674   |
| (65) 公開番号    | 特開2013-76099 (P2013-76099A)  |           | , ミッドランド, ダウ センター 204 |
| (43) 公開日     | 平成25年4月25日(2013.4.25)        | (74) 代理人  | 100099759             |
| 審査請求日        | 平成25年2月20日(2013.2.20)        |           | 弁理士 青木 篤              |
| (31) 優先権主張番号 | 61/031, 476                  | (74) 代理人  | 100077517             |
| (32) 優先日     | 平成20年2月26日(2008.2.26)        |           | 弁理士 石田 敬              |
| (33) 優先権主張国  | 米国 (US)                      | (74) 代理人  | 100087413             |
|              |                              |           | 弁理士 古賀 哲次             |
|              |                              | (74) 代理人  | 100102990             |
|              |                              |           | 弁理士 小林 良博             |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 難燃添加剤としての臭素化ポリマー及びそれを含むポリマー系

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

クレゾールノボラック樹脂の 2, 3 - ジブロモプロピルエーテルが臭素化火炎抑制 (FR) 添加剤として混合された可燃性ポリマーを含んでなるポリマー組成物。

【請求項 2】

前記可燃性ポリマーがビニル芳香族モノマーのポリマー又はコポリマーである請求項 1 に記載のポリマー組成物。

【請求項 3】

前記可燃性ポリマーが、スチレン、 - メチルスチレン、 4 - メチルスチレン、ジビニルベンゼン又はそれらの任意の 2 種若しくはそれ以上の混合物のポリマー若しくはコポリマーである請求項 2 に記載のポリマー組成物。

【請求項 4】

前記可燃性ポリマーがポリスチレン、スチレン - アクリロニトリルコポリマー、スチレン - アクリル酸コポリマー又はスチレン - アクリロニトリル - ブタジエン樹脂である請求項 2 に記載のポリマー組成物。

【請求項 5】

前記可燃性ポリマーがポリスチレンである請求項 2 に記載のポリマー組成物。

【請求項 6】

前記可燃性ポリマーがブタジエンと少なくとも 1 種のビニル芳香族モノマーとのランダム、ブロック又はグラフトコポリマーである請求項 2 に記載のポリマー組成物。

10

20

## 【請求項 7】

発泡体である請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載のポリマー組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は 2008 年 2 月 26 日に出願された米国仮特許出願第 61 / 031, 476 号に基づく優先権を主張する。

## 【0002】

本発明は有機ポリマー用の難燃添加剤(flame retardant additive)、特に臭素化ポリマー難燃添加剤に関する。

10

## 【背景技術】

## 【0003】

建設用途などに用いられるポリマー製品には、一般に火炎抑制(FR)添加剤が添加される。FR添加剤の存在により、さまざまな管轄において要求される発泡体の標準燃焼試験への合格が可能となる。これらの発泡体製品には、FR添加剤として種々の低分子量(<約1000g/モル)臭素化化合物が用いられている。ヘキサプロモシクロドデカンのような多くのこれらのFR添加剤は、使用制限につながる可能性のある法的及び公的圧力を受けており、従ってこのようなFR添加剤の代替品の発見が促されている。

## 【0004】

種々の臭素化材料がFR添加剤として提案されている。例えば種々の臭素化小分子及びある種の臭素化ポリマーなどがある。ブタジエンポリマー及びコポリマー、臭素化ノボラック樹脂アリルエーテル、臭素化ポリ(1,3-シクロアルカジエン)及び臭素化ポリ(4-ビニルフェノールアリルエーテル)のような臭素化ポリマーが提案されている。このような臭素化小分子及び臭素化ポリマーの多くが特許文献1に記載されている。

20

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0005】

【特許文献1】国際公開第2007/019120号公報

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

30

## 【0006】

押出ポリマー発泡体用の代替FR添加剤は、かなり低濃度で発泡体に混和した場合に、発泡体の標準燃焼試験への合格を可能にするものでなければならない。押出發泡体は高温で加工されるので、FR添加剤は、押出プロセスに使用される温度条件において、熱安定性であることが重要である。ポリエチレン及びスチレンコポリマー発泡体のような一部の発泡体では、この温度は多くの場合、180 又はそれ以上である。FR添加剤が押出プロセスにおいて分解する場合には、いくつかの問題が起きる。FR剤の減少、ひいてはFR性の低下、更には、腐蝕性であるためにヒトに危険を及ぼし且つ運転中の装置に害を及ぼすおそれがあることが多い分解生成物(例えばHBr)の発生などの問題がある。FR剤はポリマーの望ましい物理的性質を著しく低下させるものであってはならない。FR添加剤は毒性が低く且つバイオアベイラビリティが低いことが好ましい。好ましい型の発泡剤は入手の容易な出発原料から安価に製造できるものである。

40

## 【課題を解決するための手段】

## 【0007】

一面において、本発明は以下：

- i) スチレン及び2,3-ジプロモプロピルマレイミド反復単位を有するコポリマー；
- ii) 脂肪族的に結合した臭素を有する臭素化ポリエステル；
- iii) 環臭素化ノボラック樹脂のアリルエーテル；
- iv) ノボラック樹脂の3-プロモ-2-ヒドロキシプロピルエーテル；
- v) クレゾールノボラック樹脂の2,3-ジプロモプロピルエーテル；及び

50

v i ) 臭素化 ROMP ポリマー又はコポリマー

の 1 種又はそれ以上から選ばれた臭素化 FR 添加剤が混合された可燃性ポリマーを含んでなるポリマー組成物である。

【 0 0 0 8 】

これらの臭素化 FR 添加剤は、全て、多くの場合にコストが低い又は手頃な、入手の容易な出発ポリマーから容易に製造される。これらの臭素化 FR 添加剤は、出発ポリマーから直接的な化学反応によって容易に製造される。これらの FR 添加剤は、多くの場合、良好な熱安定性を有することが多く、従って、通常は押出発泡のようなポリマー溶融加工操作において加工できる。この FR 添加剤は、適当な使用濃度で可燃性ポリマー、特にスチレンポリマー及びコポリマーに FR 特性を与えるのに効果的である。

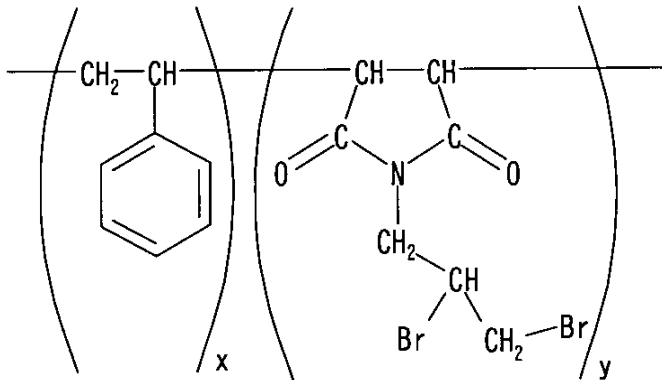
10

【 0 0 0 9 】

難燃添加剤の i ) 型材料は、スチレン及び 2 , 3 - ジブロモプロピルマレイミド反復単位を有する有機ポリマーを含む。この型のポリマーは理想化された構造 ( idealized structure ) :

【 0 0 1 0 】

【 化 1 】



( I )

20

30

【 0 0 1 1 】

( 式中、 $x$  及び  $y$  は各反復単位のマール分率を表す )

で表すことができる。前記構造において、各スチレン及び 2 , 3 - ジブロモプロピルマレイミド反復単位の一部又は全ては交互に存在することができ、また、各スチレン及び 2 , 3 - ジブロモプロピルマレイミド反復単位の一部又は全ては、同じ型の 2 つ又はそれ以上の連続単位のプロックを形成することができる。

【 0 0 1 2 】

難燃添加剤の i ) 型材料は、出発スチレン - 無水マレイン酸コポリマーから好都合に製造される。出発コポリマー中のスチレン対無水マレイン酸のマール比は 9 5 : 5 ~ 約 4 0 : 6 0 の範囲であることができるが、この範囲の上端 ( high end ) の無水マレイン酸レベル ( 例えば無水マレイン酸 3 0 ~ 6 0 マール% ) が、最終製品中においてより高い臭素含量が得られるので好ましい。出発コポリマーとアリルアミンとの反応は、無水マレイン酸反復単位を N - アリルマレイミド反復単位に転化させる。次いで、アリル基の臭素化によって最終製品が得られる。

40

【 0 0 1 3 】

難燃添加剤 i i ) は、脂肪族的に結合した臭素を有する臭素化ポリエステル、即ち臭素原子がポリエステル中の脂肪族炭素原子に直接結合した臭素化ポリエステルである。この場合、脂肪族炭素原子は直鎖、分岐鎖又は環状構造の一部であることができる。

【 0 0 1 4 】

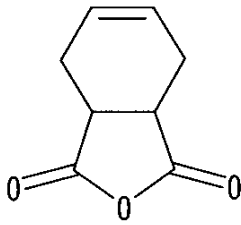
50

難燃添加剤 i i ) の一部の態様は、非芳香族炭素 - 炭素不飽和を含むポリエステル臭素化によって製造できる。適当な種類の出発不飽和ポリエステルには、- A - B - 構造 ( A はジカルボン酸反復単位を表し、 B はジオール反復単位を表す ) を有するものがある。臭素化前においては、 A 単位及び / 又は B 単位の一部又は全てが非芳香族炭素 - 炭素不飽和を含む。この型のポリエステルは、ジカルボン酸 ( 又は対応する酸ハライド若しくは無水物 ) とジオールとの反応において、少なくともその一方が非芳香族炭素 - 炭素不飽和を有する場合に製造できる。非芳香族炭素 - 炭素不飽和を有するジカルボン酸及び対応する無水物の例には、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、無水フマル酸、テトラヒドロフタル酸、テトラヒドロフタル酸無水物、即ち

【 0 0 1 5 】

【 化 2 】

10



( II )

20

【 0 0 1 6 】

などがある。これらの二酸若しくは無水物及び / 又はそれらの各酸ハライドは、非芳香族炭素 - 炭素不飽和を有する A 単位を有する出発ポリエステル製造に使用できる。1, 4 - ジヒドロキシブタ - 2 - エンは非芳香族炭素 - 炭素不飽和を有するジオールの一例であり、対応する不飽和を有する B 単位を有する出発コポリマーの製造に使用できる。

【 0 0 1 7 】

難燃添加剤 i i ) を製造するための出発原料として有用な具体的な型の不飽和ポリエステルとしては、例えば以下のものが挙げられる：

【 0 0 1 8 】

A . マレイン酸又はマレイン酸 / フマル酸混合物と 1 種又はそれ以上の脂肪族ジオールとのポリエステル。脂肪族ジオールは、1, 4 - ジヒドロキシ - ブタ - 2 - エンのような、非芳香族炭素 - 炭素不飽和を有するものであってもよいし、或いはシクロヘキサジメタノール、エチレングリコール、1, 2 - プロパングジオール、1, 4 - ブタンジオール、1, 6 - ヘキサジメタノールなどのような、非芳香族炭素 - 炭素不飽和を有さないものであってもよい。ジオールの混合物、例えば非芳香族炭素 - 炭素不飽和を有する少なくとも 1 種のジオールと非芳香族炭素 - 炭素不飽和を有さない少なくとも 1 種のジオールを含む混合物も使用できる。この型のポリエステルの具体例としては、マレイン酸 / シクロヘキサジメタノールポリエステル及びマレイン酸 / フマル酸 / シクロヘキサジメタノールポリエステルが挙げられる。

【 0 0 1 9 】

B . マレイン酸又はマレイン酸 / フマル酸混合物、少なくとも 1 種の追加二酸 ( 又は対応する酸ハライド若しくは無水物 ) 及び 1 種又はそれ以上の脂肪族ジオールのポリエステル。追加二酸は芳香族又は脂肪族であることができ、脂肪族である場合には、炭素 - 炭素不飽和を含んでいてもいなくてもよい。追加二酸の例としては、フタル酸又はテレフタル酸が挙げられる。脂肪族ジオールはポリエステル型 A に関して記載したものであることができる。この型のポリエステルの例はマレイン酸 / テレフタル酸 / シクロヘキサジメタノールポリエステル又はマレイン酸 / フマル酸 / テレフタル酸 / シクロヘキサジメタノールポリエステルである。

【 0 0 2 0 】

30

40

50

C. テトラヒドロフタル酸無水物と1種又はそれ以上の脂肪族ジオールとのポリエステル。脂肪族ジオールはポリエステル型Aに関して記載したものであることができる。この型のポリエステルの例はテトラヒドロフタル酸無水物/エチレングリコールポリエステルである。

【0021】

D. テトラヒドロフタル酸無水物、少なくとも1種の追加二酸（又は対応する酸ハライド若しくは無水物）及び1種又はそれ以上の脂肪族ジオールのポリエステル。追加二酸は芳香族又は脂肪族であることができ、脂肪族である場合には、炭素-炭素不飽和を含んでいてもいなくてもよい。追加二酸の例としては、フタル酸又はテレフタル酸が挙げられる。脂肪族ジオールは、ポリエステル型Aに関して記載したものであることができる。この型のポリエステルの例はテトラヒドロフタル酸無水物/テレフタル酸/エチレングリコールポリエステルである。

10

【0022】

E. 1,4-ジヒドロキシ-ブタ-2-エンと1種又はそれ以上の二酸（又は対応する酸ハライド若しくは無水物）とのポリエステル。二酸は非芳香族炭素-炭素不飽和を含んでいてもいなくてもよく、各型又は両型の混合物を使用できる。テレフタル酸/1,4-ジヒドロキシ-ブタ-2-エンポリエステルはこの型の出発ポリエステルの例である。

【0023】

F. 1,4-ジヒドロキシ-ブタ-2-エン及び少なくとも1種の追加ジオールと1種又はそれ以上の二酸（又は対応する酸ハライド若しくは無水物）とのポリエステル。追加ジオールは非芳香族炭素-炭素不飽和を含んでいてもいなくてもよい。二酸は非芳香族炭素-炭素不飽和を含んでいてもいなくてもよく、各型又は両型の混合物を使用できる。

20

【0024】

ii) 型の難燃添加剤を製造するためには、次に、出発ポリエステル上の非芳香族炭素-炭素不飽和の位置の少なくとも一部を臭素化する。

【0025】

ii) 型の難燃添加剤の別の製造方法は、最初に1種又はそれ以上の不飽和出発材料を臭素化し、次いで臭素化材料をポリエステルの製造原料として用いるものである。

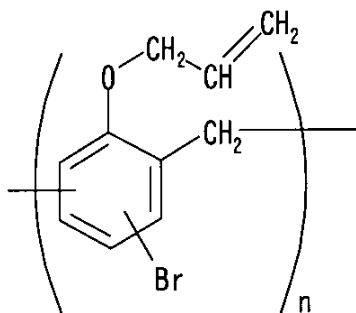
【0026】

iii) 型の難燃添加剤は環臭素化ノボラック樹脂のアリルエステルである。「ノボラック」樹脂とは、ホルムアルデヒドとフェノール化合物とのポリマーを意味する。ノボラック樹脂中のフェノール環の少なくとも一部は臭素置換されている（好ましくはオルト位で）。フェノール化合物は任意的に環上に1つ又は2つの置換基を含むことができる（臭素以外に）。好ましくは、フェノール化合物はこのような置換基を全く含まないが、パラ位に1つの置換基（特に低級アルキル、例えばメチル）を含む。iii) 型の難燃添加剤は、理想化構造：

30

【0027】

【化3】



40

50

## 【 0 0 2 8 】

で表されるものを含む。前記構造において、Br原子は、好ましくはオルト位（アリルエーテル基に関して）であり、nは重合度を表す。

## 【 0 0 2 9 】

iii)型の難燃添加剤はノボラック樹脂から製造でき、ノボラック樹脂の多くは市販されている。臭素置換はフェノール環上に容易に導入される。水素化ナトリウムとの反応によってアリルエーテル基を導入してアルコキシ基を形成し、次に塩化アリル又は臭化アリルのようなハロゲン化アリルと反応させて、エーテルを生成させることができる。

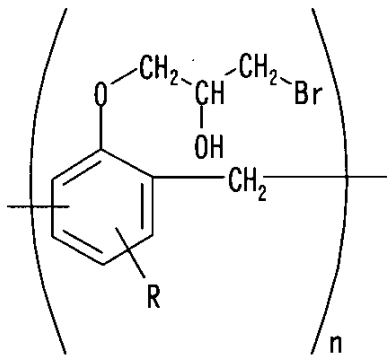
## 【 0 0 3 0 】

難燃添加剤iv)はノボラック樹脂の3-ブromo-2-ヒドロキシプロピルエーテルである。これらはノボラック樹脂のグリシジルエーテルの臭素化によって容易に製造される。このような樹脂は、The Dow Chemical Companyから商品名D.E.N.（登録商標）エポキシ樹脂として商業的に容易に入手可能である。ノボラック樹脂のフェノール環は置換することができる（特に1種又はそれ以上のアルキル基、特にメチル基で）。このような樹脂のエポキシ基と臭素供給源との反応により、対応するブromoヒドリンが生成される。

iv)型の難燃添加剤は、構造：

## 【 0 0 3 1 】

## 【化4】



## 【 0 0 3 2 】

[式中、Rはフェノール環上の任意的な置換基を表し、nは重合度を表す]を有するものを含む。

## 【 0 0 3 3 】

難燃添加剤v)はクレゾールノボラック樹脂の2,3-ジブromoプロピルエーテルである。これは、出発クレゾールノボラック樹脂を水素化ナトリウムと反応させて、対応するフェノキドを形成し、次いで臭化アリルと反応させてアリルエーテルを形成し、次に臭素化反応させる操作を逐次的に行うことによって、出発クレゾールノボラック樹脂から製造できる。v)型の難燃添加剤は理想化構造：

## 【 0 0 3 4 】

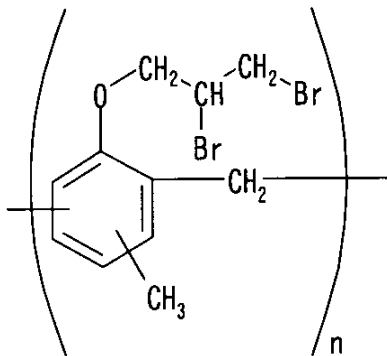
10

20

30

40

## 【化5】



10

## 【0035】

[式中、nは重合度を表し、芳香環上のメチル置換は2,3-ジブロモプロピルエーテル基に対して好ましくはオルト又はパラ位である]

を有するものを含む。

## 【0036】

難燃添加剤vi)は、環構造中に炭素-炭素不飽和を有する、ある種の非芳香族環状モノマーから開環メタセシス重合(ROMP)法において形成される臭素化ポリマー又はコポリマーである。vi)型の難燃添加剤を製造するための出発原料として有用なROMPポリマーの例としては、シクロペンテン、シクロオクテン、ノルボルネン、シクロヘキセニルノルボルネン、エキソ-ノルボルネンジカルボン酸無水物及びジシクロペンタジエンのホモポリマー及びコポリマーが挙げられる。適当なモノマーの例としては、シクロオクテンのような環状オレフィンが挙げられる。ROMPポリマー及びコポリマーは、ポリマー主鎖中に炭素-炭素二重結合を含み、容易に臭素化されて難燃添加剤を形成する。

20

## 【0037】

前述の種々の出発樹脂の臭素化による難燃添加剤の製造には、種々の臭素化法を使用できる。場合によっては、出発樹脂は、溶媒中で元素状臭素の供給源を臭素化剤として用いて、好都合な臭素化される。溶媒は、ポリマーと反応せず且つ臭素供給源又は臭素との遊離基反応に関与しないものである。適当な溶媒としては、例えば四塩化炭素、ジクロロエタン、テトラヒドロフラン、塩化メチレン、臭化メチレン、プロモクロロメタン( $\text{CH}_2\text{BrCl}$ )及びn-ヘプタンが挙げられる。適当な臭素化条件はよく知られており、例えば、McCutcheon, Org. Synth. Vol. 3, E.C. Horning, Ed., John Wiley and Sons, Inc. London, 1955, 526-528頁に記載されている。

30

## 【0038】

別の臭素化方法においては、出発樹脂は、臭素化剤として、第四アンモニウム三臭化物を用いて臭素化させる。適当な第四アンモニウム三臭化物の例としては、三臭化フェニルトリアルキルアンモニウム、三臭化ベンジルトリアルキルアンモニウム又は三臭化テトラアルキルアンモニウムが挙げられる。

40

## 【0039】

エポキシ基を含む出発樹脂は、臭素化剤として、臭化リチウム又は臭化水素を用いて臭素化させることができる。

## 【0040】

炭素-炭素不飽和及びエポキシ基を臭素化するための、当業界で知られた他の方法も有用である。

## 【0041】

i)型~iv)型の前記難燃添加剤は、約500~250,000又はそれ以上の数平均分子量を有することができ、約1000~200,000、特に1500~100,000

50

00の分子量が好ましい。本発明のための分子量測定はポリスチレン標準に対するゲル透過クロマトグラフィーによって行う。難燃添加剤は、好ましくは少なくとも10重量%、より好ましくは少なくとも20重量%の臭素を含む。難燃添加剤は、より多い任意の量の臭素、例えば最大80重量%、最大70重量%又は最大55重量%の臭素を含むことができる。

#### 【0042】

ほとんどの用途では、i)型~iv)型の好ましい難燃添加剤は、少なくとも35、好ましくは少なくとも50のガラス転移温度(Tg)を有する。これより低いガラス転移温度を有する難燃添加剤も使用できるが、それらは液体又は粘着性固体である傾向があり、従って場合によっては、取扱及び可燃性ポリマーとの混合がより困難である。難燃添加剤は、溶融加工を容易にするために、200以下、好ましくは150以下のガラス転移温度を有する必要がある。

10

#### 【0043】

20未満又は更には0未満のガラス転移温度を有する本発明の難燃添加剤が、懸濁重合法において、特にそれらが重合されるモノマー又はモノマー混合物に可溶である場合に、最も有用である。ガラス転移温度が低いこのような難燃添加剤は、液体又はペースト状固体である傾向がある。これらは懸濁重合法に組み入れて、難燃添加剤を含む発泡性ポリマービーズを製造することができ、次いでこれを用いてビーズ発泡体を製造できる。モノマー又はモノマー混合物中に可溶な、これよりTgが高い難燃添加剤も、懸濁重合法に使用できる。

20

#### 【0044】

i)型~iv)型の難燃性材料は、種々の可燃性ポリマーの難燃添加剤として、有用である。「可燃性(combustible)」は本明細書中では単に、ポリマーが燃焼され得ることを意味する。考えられる可燃性ポリマーとしては、ポリオレフィン、例えばポリエチレン(エチレン-オレフィンコポリマーのようなエチレンのコポリマーを含む)、ポリプロピレンなど；ポリカーボネート及びポリカーボネートのブレンド、例えばポリカーボネートとポリエステル、アクリロニトリル-スチレン-ブタジエン樹脂又はポリスチレンとのブレンド；ポリアミド；ポリエステル；エポキシ樹脂；ポリウレタン；及びビニル芳香族モノマーのポリマー；並びに難燃添加剤を溶解又は分散させることができる、他の易燃性ポリマーが挙げられる。

30

#### 【0045】

ビニル芳香族モノマーのポリマー及びコポリマーは、可燃性ポリマーとして、特に重要である。「ビニル芳香族」モノマーは、芳香環の炭素原子に直接結合した重合可能なエチレン性不飽和基を有する芳香族化合物である。ビニル芳香族モノマーは、スチレン、ジビニルベンゼン及びビニルナフタレンのような非置換材料並びにエチレン性不飽和基上で置換された(例えば-メチルスチレン)且つ/又は環置換された化合物を含む。環置換ビニル芳香族モノマーは、芳香環の炭素原子に直接結合したハロゲン、アルコキシル、ニトロ又は非置換若しくは置換アルキル基を有するものを含む。このような環置換ビニル芳香族モノマーの例としては、2-又は4-プロモスチレン、2-又は4-クロロスチレン、2-又は4-メトキシスチレン、2-又は4-ニトロスチレン、2-又は4-メチルスチレン及び2,4-ジメチルスチレンが挙げられる。好ましいビニル芳香族モノマーはスチレン、-メチルスチレン、4-メチルスチレン、ジビニルベンゼン及びそれらの混合物である。

40

#### 【0046】

特に好ましい可燃性ポリマーはポリスチレン、スチレン-アクリロニトリルコポリマー、スチレン-アクリル酸コポリマー及びスチレン-アクリロニトリル-ブタジエン(ABS)樹脂である。ポリスチレンが特に好ましい可燃性ポリマーである。

#### 【0047】

考えられる別の可燃性ポリマーはブタジエンと少なくとも1種のビニル芳香族モノマーのランダム、ブロック又はグラフトコポリマーである。

50

## 【0048】

これらの型の任意の発泡ポリマーに関心がある。発泡可燃性ポリマーは適当には約1～約30ポンド/立方フィート(pcf)(16～480kg/m<sup>3</sup>)、特に約1.2～約10pcf(19.2～160kg/m<sup>3</sup>)、最も好ましくは約1.2～約4pcf(19.2～64kg/m<sup>3</sup>)の発泡体密度を有する。

## 【0049】

押出發泡体の製造においては、前記試験によって測定した場合に、5%重量減少温度が少なくとも180、好ましくは少なくとも200である前述のi)型～vi)型の任意の難燃添加剤が好ましい。これは、そのような難燃添加剤は熱安定性が比較的良好なため、発泡体を製造するための発泡押出法において加工が可能となるためである。5%重量減少温度は重量熱分析によって以下のようにして測定する：約10mgの難燃添加剤を、T A I n s t r u m e n t sモデルHi-Res TGA 2950又は同等の装置を用いて、気体窒素流下で、室温(名目上25)から600の範囲にわたって10/分の加熱速度で、分析する。サンプルによって失われる質量を、加熱工程の間中監視し、サンプルが最初の重量の5%を失った温度を5%重量減少温度(5%WLT)とする。この方法では、サンプルが、最初のサンプル重量に基づき、5重量%の累積減量損失を受けた温度が得られる。熔融加工しようとする可燃性ポリマーと共に用いる場合(可燃性ポリマーとブレンドするために又はブレンドを発泡体、押出品、成形品などのような物品に加工するために)には、難燃添加剤は、それが熔融加工操作時に遭遇する最大温度と少なくとも同程度の5%WLTを示すのが好ましい。

## 【0050】

前述のi)型～vi)型の難燃添加剤を、1つ又はそれ以上の標準燃焼試験において可燃性ポリマーの性能を改善するのに十分な量で可燃性ポリマー中に組み入れる。適当な量は、典型的には、ポリマー及び難燃添加剤の重量に基づき、少なくとも1重量%又は少なくとも2重量%又は少なくとも3重量%である。難燃添加剤の量は、最大25重量%又は最大15重量%又は最大10重量%であることができる。

## 【0051】

難燃添加剤の使用量は、別法として(又は追加的に)、可燃性ポリマー/難燃添加剤混合物の臭素含量に換算して表すことができる。このような混合物中の、この臭素含量は適当には少なくとも0.5重量%、更に適当には少なくとも1.0重量%、更に適当には少なくとも1.5重量%であって、20重量%以下、更に適当には10重量%以下、更に適当には5重量%以下である。

## 【0052】

いくつかの試験のうち任意の1つ又はそれ以上を用いて、FR性能の改善を示すことができる。適当な標準化試験としては、ASTM D2863による限界酸素指数(limiting oxygen index)(LOI)測定；並びに種々の消火時間試験又は火炎伝播試験、例えばFP-7として知られるもの(以下に詳述)、ドイツ、フランス、スイス及びヨーロッパでそれぞれ使用されるDIN 4102 part 1、NF-P 92/501/4/5、SIA 183又はEN ISO 11925-2試験が挙げられる。

## 【0053】

押出ポリマー発泡体の限界酸素指数が、FR添加剤を含まないが他の点では同様な発泡体に比べて、少なくとも0.5単位、好ましくは少なくとも1.0単位、より好ましくは少なくとも2単位増大される場合に、LOI法において改善が立証される。LOI試験におけるFR性能は最高8単位又はそれ以上増大できる。本発明の難燃添加剤を含む押出スチレンポリマー又はコポリマー発泡体は少なくとも21%、好ましくは少なくとも22%、より好ましくは少なくとも24%のLOIを示すことができる。

## 【0054】

別の燃焼試験は、A. R. Ingram (J. Appl. Poly. Sci. 1964, 8, 2485-2495)によって記載された方法に従って測定される、FP-7として知られる消火時間測定である。この試験は、ポリマーサンプルを指定条件下で点火火炎に暴露した後に点火源を除去した場

10

20

30

40

50

合に、火災が消火するのに必要な時間を測定する。この試験における性能の改善は、火災が消火するのに必要な時間の短縮によって示される。この試験下で消火に必要な時間は、ポリマーサンプルが i ) 型 ~ i v ) 型のいずれかの難燃添加剤を含む場合には、ポリマーサンプルが F R 添加剤を含まない場合と比較して、好ましくは少なくとも 1 秒、より好ましくは少なくとも 3 秒、更に好ましくは少なくとも 5 秒短縮される。F P - 7 試験における消火までの時間は、望ましくは 1 5 秒未満、好ましくは 1 0 秒未満、より好ましくは 5 秒未満である。

【 0 0 5 5 】

D I N 4 1 0 2 part 1、N F - P 9 2 / 5 0 1 / 4 / 5、S I A 1 8 3 及び E N I S O 1 1 9 2 5 - 2 試験のような他の消火時間又は火災伝播試験において 10  
は、「合格 (pass)」評価によって、或いは個々の試験法において指定されたようにして、F R 添加剤を含まない同様なポリマーサンプルと比較した火災高さの減少、火災消火時間の短縮及び / 又は燃焼液滴の形成の減少によって、改善が示される。

【 0 0 5 6 】

非多孔性 (non-cellular) ポリマーは、このような種々の試験において発泡ポリマーとは異なった動作をすることがある。同様に、個々の難燃添加剤は、非多孔性ポリマー系において、多孔性ポリマーの場合よりもメリットが大きいこともあるし、逆のこともある。一つには多孔性ポリマーの表面積の方が大きいので、非多孔性ポリマーよりも多孔性ポリマーの方が困難な課題を生じることが多い。

【 0 0 5 7 】

本発明に係るポリマーブレンドは、他の難燃添加剤 (flame retardant additive)、難燃助剤 (flame retardant adjuvant)、熱安定剤、紫外線安定剤、成核剤、酸化防止剤、発泡剤、酸捕捉剤及び着色剤のような他の添加剤を含むことができる。

【 0 0 5 8 】

本発明に係る難燃添加剤を含むポリマーブレンドを熔融加工又は溶液加工することによって多種の製品を形成できる。発泡 (多孔性) 製品は、耐火性が問題となる種々の建築及び自動車用途に使用されるので、重要である。発泡ポリマー製品は、1 0 p c f 又はそれ以下、より典型的には 1 . 5 ~ 5 p c f、特に 1 . 5 ~ 3 p c f の嵩密度を有することができる。前述のようなビニル芳香族ポリマー、ブタジエンポリマー並びにビニル芳香族ポリマー及び / 又はブタジエンポリマーのコポリマーが特に重要である。発泡ポリマーは、  
例えば建設用、家庭用及び自動車用などの断熱材及び / 又は緩衝材として使用できる。本発明の発泡ポリマーはまた、カーペット用の接着緩衝物又は下敷きとして使用することもできる。非多孔性ポリマーも本発明に従って製造できる。

【 実施例 】

【 0 0 5 9 】

以下の実施例は、本発明を説明するために記載するのであって、本発明の範囲を限定するために記載するのではない。特に断らない限り、すべての部及び百分率は重量基準である。

【 0 0 6 0 】

実施例 1

2 5 0 m l の 3 つ口フラスコにおいて (窒素雰囲気下で)、ジメチルホルムアミド (D M F) 5 0 m L 中にアリルアミン ( 9 . 5 g , 0 . 1 5 モル ) を溶解させる。D M F 5 0 m L 中スチレン - 無水マレイン酸コポリマー ( 3 0 . 0 g , 無水物 0 . 1 4 8 モル ,  $M_w = 5 3 0 0$  ,  $M_n = 1 9 0 0$  ) の溶液を、攪拌溶液に 2 0 分間にわたって加える。若干の沈殿物が添加中に形成されるが、時間及び加熱とともに再溶解する。得られた混合物を、1 4 0 に加熱された浴中で更に 7 時間加熱する。冷却後、スチレン - 無水マレイン酸コポリマーのアリルイミドの単離を、イソプロパノール 5 0 0 m L 中で沈殿させ、ポリマーを濾過し、真空オープン中で 6 0 において一晚乾燥させることによって行う。

【 0 0 6 1 】

アリルイミド中間体 ( 1 0 . 0 g , 二重結合 0 . 0 4 1 5 モル ) 及び L i B r ( 3 . 6

10

20

30

40

50

g, 0.0415モル)を、250mlの3つ口フラスコ中において窒素雰囲気下でテトラヒドロフラン(THF)75mL中に溶解させる。攪拌しながら、三臭化ピリジニウム(13.3g, 0.0415モル)を加える。混合物を室温で24時間攪拌し、次いで固形分を濾去する。得られたポリマー溶液をTHF 60mLで希釈し、亜硫酸水素ナトリウム1gを含む水50mLで洗浄する。生成物であるスチレン/無水マレイン酸コポリマーの2,3-ジブロモプロピルイミドの単離を、イソプロパノール1リットル中で沈殿させ、濾過し、真空オープン中で60℃において沈殿固形分を一晩乾燥させることを行う。収量は12.8gである。 $M_w$ は7900であり、 $M_n$ は5000である。この生成物は臭素を36.6重量%及び残留遊離臭化物を1010ppm含む。この生成物のTgは147℃であり、5%WLTは268℃である。

10

## 【0062】

サンプルの一部をポリスチレン樹脂と、ブレンド中の臭素を2.0重量%とする比で、溶融ブレンドする。凝固した溶融ブレンドを、Wiley実験室用粉砕機及び3mmの篩サイズを用いて粉砕する。粉砕された溶融ブレンドの25~27gのアリコートで、180℃の設定温度において圧力適用時間5分及び適用圧力25,000ポンド/平方インチ(psi)(172MPa)で運転されるPasadena Hydraulic Platen Press(Model# BL444-C-6M2-DX2357)を用いて、100mm×100mm×1.5mmの大きさのブラック(plaque)に圧縮成形する。限界酸素指数(LOI)及びFP-7試験のために、成形ブラックを切断してストリップとする。LOIはASTM D2863に従って評価し、23.3%であることがわかる。FP-7はJ.App.Poly.Sci.1964,8,2485-2495に記載されたようにして評価し、2.4sであることがわかる。

20

## 【0063】

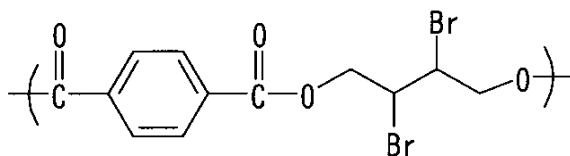
## 実施例2

塩化メチレン70mL中塩化テレフタロイル(10.0g, 0.049モル)及び無水ピリジン(9.5g, 0.12モル)の溶液を、窒素雰囲気下で攪拌する。塩化メチレン80mL中2,3-ブromo-1,4-ブタンジオール(11.5g, 0.047モル)の溶液を滴加する。THF 20mLを添加して、ジオールを完全に溶解させる。室温で2.5時間攪拌後、メタノール2mLを加える。得られた溶液を1N HCl溶液100mLで洗浄し、次いでメタノール1リットル中で沈殿させる。沈殿生成物を真空オープン中で60℃において一晩乾燥させる。収量は14.4g、 $M_w$ は2950、 $M_n$ は1600である。この生成物のTgは72℃、5%WLTは298℃である。この生成物は以下の理想化構造を有する。

30

## 【0064】

## 【化6】



40

## 【0065】

実施例1に記載したようにして製造及び試験したポリスチレン中生成物のブレンド(ブレンド中臭素含量=2.0重量%)は22.5のLOIを有する。FP-7試験における消火までの時間は2.3sである。

## 【0066】

## 実施例3

シクロヘキサジメタノール、イソフタル酸及びマレイン酸ジメチルの不飽和コポリエステル(イソフタレート/マレエートのモル比は52/48であり、マレエートの約23

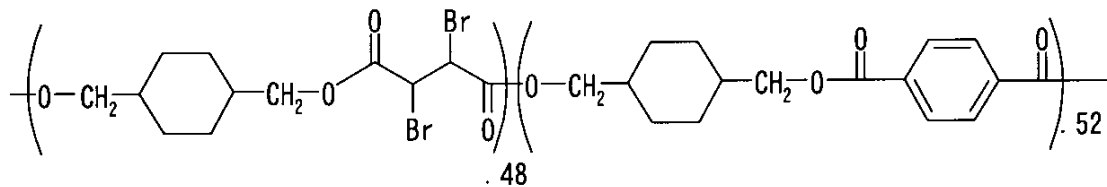
50

%はフマレートに異性化されている)(18.0g, 二重結合は0.0325モルと推定される)を塩化メチレン75mL中に溶解させる。この溶液に、塩化メチレン10mL中臭素(5.2g, 0.0325モル)の溶液を加える。室温で7日後、反応混合物を、亜硫酸水素ナトリウム0.5gを含む水50mLで洗浄し、メタノール500mL中における沈殿によって生成物を回収する。真空オーブン中で50において一晩乾燥後、臭素化ポリマー13.7gが得られる。臭素化ポリマーの $M_w$ は4150、 $M_n$ は2300である。臭素化ポリマーのTgは44であり、5%WLTは247である。この生成物は臭素を19.2%及び残留遊離臭化物を117ppm含む。この生成物は以下の理想化構造を有する。

【0067】

【化7】

10



【0068】

(式中、0.48及び0.52は各反復単位のマール分率を表す)

【0069】

実施例1に記載したようにして製造及び試験したポリスチレン中生成物のブレンド(ブレンド中臭素含量=2.0重量%)は28.0のLOIを有する。FP-7試験における消火までの時間は0.8sである。

【0070】

#### 実施例4

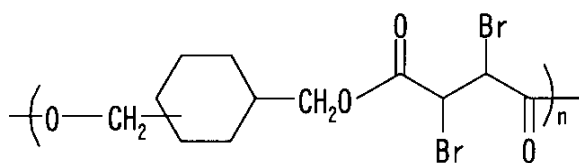
ポリシクロヘキサンジメタノールマレエート(4.7g, 不飽和0.0208モル)を塩化メチレン20mL中に溶解させ、塩化メチレン5mL中臭素(3.33g, 0.0208モル)の溶液を加える。室温で7日後、塩化メチレン10mLを加え、この溶液を、亜硫酸水素ナトリウム0.5gを含む水20mLで洗浄する。臭素化生成物を、メタノール200mL中における沈殿によって回収し、次いで真空オーブン中で70において一晩乾燥させる。この生成物の $M_w$ は11600、 $M_n$ は6000である。生成物は248の5%WLTを有する。臭素化生成物は臭素を約40重量%含み、以下の理想化構造を有する。

【0071】

【化8】

20

30



40

【0072】

実施例1に記載したようにして製造及び試験したポリスチレン中生成物のブレンド(ブレンド中臭素含量=2.0重量%)は24.5のLOIを有する。FP-7試験における消火までの時間は0.5sである。

【0073】

50

## 実施例 5

フェノールノボラック樹脂 (20.0 g, 0.189 モル) をクロロホルム 30 mL 及びメタノール 10 mL 中に溶解させ、それに、クロロホルム 10 mL 中臭素 (30.2 g, 0.189 モル) の溶液をゆっくり加える。得られた溶液を水を 50 mL ずつ用いて 2 回洗浄する。生成物を、濃縮後に真空オープン中で 60 °C において一晩乾燥させることによって、単離する。環臭素化フェノールノボラック樹脂 3.2 g が得られる。

【0074】

臭素化フェノールノボラック樹脂 (15.2 g) を DMF 70 mL 中に溶解させる。NaH (2.35 g, 0.098 モル) をゆっくり加える。次いで、臭化アリル (14.9 g, 0.123 モル) を 45 分にわたって加え、混合物を室温で 4 時間攪拌する。次に、混合物を濾過し、トルエン 70 mL を加え、ポリマー溶液を、1 N HCl を 1 mL 含む水 70 mL で洗浄する。トルエン層を濃縮し、生成物を真空オープン中で 60 °C において一晩乾燥させる。茶色の粘稠な油が 17.6 g が得られる。この生成物の 5% WLT は 232 °C である。この生成物の  $M_w$  及び  $M_n$  はそれぞれ、880 及び 480 であり、Tg は -27 °C である。

10

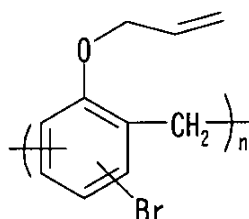
【0075】

この生成物は、以下の理想化構造を有する。

【0076】

【化 9】

20



【0077】

(式中、n は重合度を表す)

30

【0078】

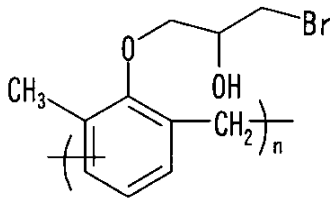
## 実施例 6

エポキシオ - クレゾールノボラック樹脂 (10.0 g, 0.057 モル) を THF 100 mL 中に溶解させる。酢酸 (10.3 g, 0.17 モル)、次いで LiBr (7.9 g, 0.091 モル) を加える。室温で 24 時間攪拌後、混合物を濾過し、塩化メチレン 100 mL を加え、溶液を水 100 mL 及び炭酸水素ナトリウム 5 g を含む水 100 mL で洗浄する。生成物を、ヘキサン 1 リットル中で沈殿させることによって回収し、真空オープン中で 70 °C において一晩乾燥させる。収量は 9 g である。この 2,3 - ジブロモプロピルエーテルの  $M_w$  及び  $M_n$  はそれぞれ、3440 及び 1980 である。この生成物の 5% WLT は 267 °C であり、Tg は 52 °C である。この生成物は、臭素を 26.7% 及び残留遊離臭化物を 191 ppm 含む。この生成物の理想化構造は、以下の通りである。

40

【0079】

## 【化10】



10

## 【0080】

(式中、nは重合度を表す。)

## 【0081】

実施例1に記載したようにして製造及び試験したポリスチレン中生成物のブレンド(ブレンド中臭素含量=2.0重量%)は25.0のLOIを有する。FP-7試験における消火までの時間は1.2sである。

## 【0082】

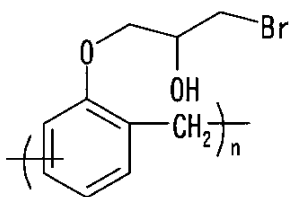
## 実施例7

エポキシノボラック樹脂(3.0g, 反復単位式量162を仮定すれば0.085モル)及び酢酸(3.4g, 0.056モル)をTHF 50mL中に溶解させる。混合物を窒素雰囲気下で攪拌し、LiBr(2.6g, 0.030モル)を加える。室温で21時間後、塩化メチレン50mLを加え、溶液を水100mLで洗浄する。ヘキサン600mL中で沈殿させることによって、臭素化生成物を回収する。生成物を真空オープン中で70において一晩乾燥させ、柔軟で、粘着性の固体1gを回収する。この臭素化生成物の5%WLTは256である。これは以下の理想化構造を有する。

20

## 【0083】

## 【化11】



30

## 【0084】

## 実施例8

250mLの3つ口フラスコに窒素下でo-クレゾールノボラック樹脂(9.8g, 0.082モル)及びDMF(70mL)を加える。攪拌溶液にNaH(2.55g, 0.106モル)をゆっくり加える。次いで、臭化アリル(14.9g, 0.123モル)を30分間にわたって滴加する。反応を室温で19時間続ける。固形分を濾去し、トルエン70mLを加える。得られた溶液を水70mLで洗浄する。生成物であるo-クレゾールノボラック樹脂のアリルエーテルの単離を、トルエンを蒸発させ、次いで真空オープン中で60において一晩乾燥させることを行う。

40

## 【0085】

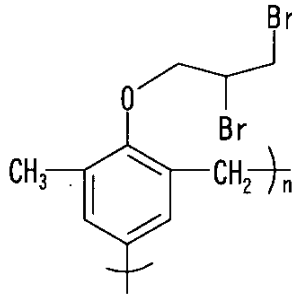
o-クレゾールノボラックアリルエーテル(5.95g, 二重結合0.037モル)をジクロロエタン(DCE, 30mL)中に溶解させる。別のボトルに、臭化テトラエチルアンモニウム(TEAB, 9.75g, 0.046モル)及びDCE(25mL)、次いで臭素(5.9g, 0.037モル)を加える。次に、得られた三臭化テトラエチルアンモニウム(TEATB)溶液を、o-クレゾールノボラックアリルエーテル溶液にゆっく

50

り加える。室温で6時間の反応後、固形分を濾去し、DCE 20 mLですすぐ。得られたポリマー溶液を、亜硫酸水素ナトリウム0.5 gを含む水25 mL、次いで炭酸水素ナトリウム0.1 gを含む水25 mLで洗浄する。得られた臭素化ポリマーを、DCEの蒸発によって単離し、真空オープン中で60 °Cにおいて一晩乾燥させる。収量は9 gである。この臭素化ポリマーは、274 °Cの5% WLT及び37 °CのTgを有する。この臭素化ポリマーは臭素を50.1%、残留遊離臭化物を380 ppm含む。これは以下の理想化構造を有する。

【0086】

【化12】



10

20

【0087】

実施例1に記載したようにして製造及び試験したポリスチレン中臭素化ポリマーのブレンド(ブレンド中臭素含量=2.0重量%)は23.7のLOIを有する。FP-7試験における消火までの時間は1.9 sである。

【0088】

#### 実施例9

ポリシクロオクテン(1.72 g, 二重結合0.0156モル, 開環メタセシス重合によって製造)( $M_w$  81,000,  $M_n$  36,500)を、1,2-ジクロロエタン(DCE, 15 mL)と塩化メチレン(15 mL)との混合物中に溶解させる。別の容器中に、臭化テトラエチルアンモニウム(4.13 g, 0.01965モル)及びジクロロエタン(7 mL)、次いで臭素(2.50 g, 0.0156モル)を加える。得られた三臭化テトラエチルアンモニウム溶液を前記ポリシクロオクテン溶液にゆっくり加える。得られた混合物を室温で16時間振盪し、次いで固形分を濾去し、塩化メチレン15 mLですすぐ。得られた臭素化ポリマー溶液を、亜硫酸水素ナトリウム0.3 gを含む水30 mLで洗浄する。臭素化ポリマーを、メタノール300 mL中で沈殿させることによって単離し、次いで真空オープン中で70 °Cにおいて一晩乾燥させる。生成物は、244 °Cの5% WLT、108,000の $M_w$ 、58,800の $M_n$ 及び-15 °CのTgを有するゴム状固体である。この生成物は臭素を58.2%、残留遊離臭化物を385 ppm含む。

30

【0089】

実施例1に記載したようにして製造及び試験したポリスチレン中生成物のブレンド(ブレンド中臭素含量=2.0重量%)は23.8のLOIを有する。FP-7における消火までの時間は0.2 sである。

40

【0090】

#### 実施例10

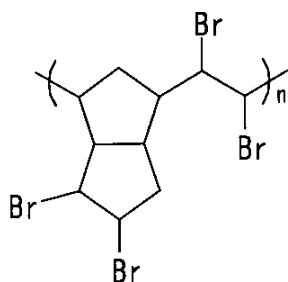
ポリ(ジシクロペンタジエン)(2.0 g, 0.030モル)をTHF 30 mL中に溶解させる。このポリマー溶液に、THF 20 mL中三臭化ピリジニウム(PTB, 9.6 g, 0.060モル)の溶液を加える。室温で2日間後、溶液は黒変する。混合物を濾過し、ポリマー溶液を、亜硫酸水素ナトリウム1 gを含む水50 mLで洗浄する。次いで、臭素化生成物を、メタノール300 mL中で沈殿させることによって回収する。得られた生成物は紫色で、170 °Cの5% WLTを有する。これは、以下の理想化構造を有す

50

る。

【 0 0 9 1 】

【 化 1 3 】



10

【 0 0 9 2 】

以下に本発明及びその関連態様を記載する。

態様 1 . i ) スチレン及び 2 , 3 - ジブロモプロピルマレイミド反復単位を有するコポリマー ;

i i ) 脂肪族的に結合した臭素を有する臭素化ポリエステル ;

i i i ) 環臭素化ノボラック樹脂のアリルエーテル ;

i v ) ノボラック樹脂の 3 - ブロモ - 2 - ヒドロキシプロピルエーテル ;

v ) クレゾールノボラック樹脂の 2 , 3 - ジブロモプロピルエーテル ; 及び

v i ) 臭素化 R O M P ポリマー又はコポリマー

の 1 種又はそれ以上から選ばれた臭素化 F R 添加剤が混合された可燃性ポリマーを含んでなるポリマー組成物。

態様 2 . 前記可燃性ポリマーがビニル芳香族モノマーのポリマー又はコポリマーである態様 1 に記載のポリマー組成物。

態様 3 . 前記可燃性ポリマーが、スチレン、 - メチルスチレン、 4 - メチルスチレン、ジビニルベンゼン又はそれらの任意の 2 種若しくはそれ以上の混合物のポリマー若しくはコポリマーである態様 2 に記載のポリマー組成物。

態様 4 . 前記可燃性ポリマーがポリスチレン、スチレン - アクリロニトリルコポリマー、スチレン - アクリル酸コポリマー又はスチレン - アクリロニトリル - ブタジエン樹脂である態様 2 に記載のポリマー組成物。

態様 5 . 前記可燃性ポリマーがポリスチレンである態様 2 に記載のポリマー組成物。

態様 6 . 前記可燃性ポリマーがブタジエンと少なくとも 1 種のビニル芳香族モノマーとのランダム、ブロック又はグラフトコポリマーである態様 2 に記載のポリマー組成物。

態様 7 . 発泡体である態様 1 ~ 6 のいずれかに記載のポリマー組成物。

20

30

フロントページの続き

- (51)Int.Cl. F I  
C 0 8 L 25/02
- (74)代理人 100128495  
弁理士 出野 知
- (74)代理人 100093665  
弁理士 蛭谷 厚志
- (72)発明者 キング, ブルース エー .  
アメリカ合衆国, ミシガン 4 8 6 4 0 , ミッドランド, ウェスト カーペンター ストリート  
1 4 1 5
- (72)発明者 ウォルク, アンテネ  
アメリカ合衆国, テキサス 7 7 5 8 4 , パーランド, エリン グレン ウェイ 1 0 0 0 8
- (72)発明者 ストビー, ウィリアム ジェラルド  
アメリカ合衆国, ミシガン 4 8 6 4 0 , ミッドランド, ハバード ストリート 2 0 9

審査官 大木 みのり

- (56)参考文献 国際公開第 2 0 0 7 / 0 1 9 1 2 0 ( W O , A 1 )  
特表 2 0 0 9 - 5 0 4 8 4 4 ( J P , A )  
特開平 0 5 - 0 0 9 3 9 4 ( J P , A )

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- |         |         |               |
|---------|---------|---------------|
| C 0 8 L | 1 / 0 0 | - 1 0 1 / 1 4 |
| C 0 8 K | 3 / 0 0 | - 1 3 / 0 8   |
| C 0 8 G | 4 / 0 0 | - 1 6 / 0 6   |