

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4157475号
(P4157475)

(45) 発行日 平成20年10月1日(2008.10.1)

(24) 登録日 平成20年7月18日(2008.7.18)

(51) Int.Cl.		F I			
CO8J	9/16	(2006.01)	CO8J	9/16	CET
CO8J	9/224	(2006.01)	CO8J	9/224	

請求項の数 11 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2003-538240 (P2003-538240)	(73) 特許権者	502198696
(86) (22) 出願日	平成14年10月3日(2002.10.3)		ポリマーリ エウローパ ソシエタ ベル
(65) 公表番号	特表2005-506424 (P2005-506424A)		アチオニ
(43) 公表日	平成17年3月3日(2005.3.3)		POLIMERI EUROPA S. P
(86) 国際出願番号	PCT/EP2002/010050		. A.
(87) 国際公開番号	W02003/035728		イタリア国 ブリンディシ イー7210
(87) 国際公開日	平成15年5月1日(2003.5.1)		O ビア・エ・フェルミ 4
審査請求日	平成16年12月15日(2004.12.15)		VIA E. FERMI 4, 1-72
(31) 優先権主張番号	M12001A002168	(74) 代理人	100082005
(32) 優先日	平成13年10月18日(2001.10.18)		弁理士 熊倉 禎男
(33) 優先権主張国	イタリア(IT)	(74) 代理人	100084009
前置審査			弁理士 小川 信夫
		(74) 代理人	100084663
			弁理士 箱田 篤

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 発泡性ビニル芳香族ポリマー及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

大量に連続的に、発泡性ビニル芳香族ポリマーを製造する方法であって、下記の工程：

i. 50～100質量%の1又はそれ以上のビニル芳香族モノマーと0～50質量%の共重合性モノマーを重合させて得られたビニル芳香族ポリマーを、実質的に球形のグラニュロメトリーで0.01～100μmの範囲の平均直径、1.6よりも高い屈折率及び“カラーインデックス”（第3版、The Society of Dyers and Colourists 発行、1982年）で規定される2.2以下のホワイトインデックスを有する無機充填剤とともにエクストルーダーに供給する工程；

ii. 該ビニル芳香族ポリマーを融点よりも高い温度に加熱する工程；

iii. 炭素原子3～6を含む脂肪族又は脂環式炭化水素、炭素原子1～3を含む脂肪族炭化水素のハロゲン化誘導体、二酸化炭素及び水から選択される発泡剤及び場合によって添加剤を溶融ポリマーへ、ダイを通過して押し出される前に注入する工程；及び

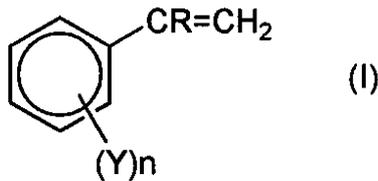
iv. ダイによって、実質的に球形で0.2～2mmの範囲の平均直径を有する、発泡性のビーズを形成する工程

を連続して含む方法。

【請求項2】

該ビニル芳香族モノマーが下記一般式：

【化1】



(式中、Rは水素又はメチル基であり、nは0、又は1～5の整数であり、及びYはハロゲン、又は炭素原子数1～4のアルキル基又はアルコキシ基である。)

に相当するものから選択される請求項1記載の方法。

10

【請求項3】

式中、Yで示されるハロゲンが塩素又は臭素である、請求項2記載の方法。

【請求項4】

該共重合性モノマーが(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸のC₁～C₄アルキルエステル類、(メタ)アクリル酸のアミド類及びニトリル類、ブタジエン、エチレン、ジビニルベンゼン、及び無水マレイン酸から選ばれる、請求項1～3のいずれか1項記載の方法。

【請求項5】

該共重合性モノマーがアクリロニトリル及びメチルメタクリレートから選ばれる、請求項4記載の方法。

20

【請求項6】

無機充填剤が1.6～3の範囲の屈折率、及び2.1～5の範囲のホワイトインデックスを有する請求項1～5のいずれか1項記載の方法。

【請求項7】

無機充填剤が二酸化チタン又は硫酸バリウムである請求項1～6のいずれか1項記載の方法。

【請求項8】

製造された発泡性ビーズを、慣用の方法で製造されたビーズに一般的に適用される前処理に供し、それが本質的に

30

1. ビーズを液状静電防止剤でコーティングすること；
 2. このように処理されたビーズに“コーティング”を適用すること：該コーティングは実質的にグリセリンの脂肪酸モノ-、ジ-及びトリ-エステルの混合物、及びステアリン酸金属塩からなる
- を含む、請求項1～7のいずれか1項記載の方法。

【請求項9】

該液状静電防止剤がアミン類、第三級エトキシ化アルキルアミン類及びエチレンオキサイド-プロピレンオキサイド共重合体から選ばれる請求項8記載の方法。

【請求項10】

該ステアリン酸金属塩がステアリン酸亜鉛及びステアリン酸マグネシウムから選ばれる請求項8記載の方法。

40

【請求項11】

実質的に球形のグラニューロメトリーで0.01～100μmの範囲の平均直径、1.6よりも高い屈折率及び“カラーインデックス”(第3版、The Society of Dyers and Colourists 発行、1982年)で規定される22以下のホワイトインデックスを有する無機充填剤をエステル類の混合物とともにコーティングに加える請求項8記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、発泡性ビニル芳香族ポリマー及びその製造方法に関する。本発明はさらに詳

50

しくは、発泡後に低密度で減少した熱伝導率を有する発泡性ビニル芳香族ポリマーを製造する方法に関し、及びそのようにして得られた製品に関する。

【0002】

発泡性ビニル芳香族ポリマー、及びその中でも特に発泡性ポリスチレンは、多様な応用領域で長い間使用されてきた製品であって、中でも最も重要な領域の一つは熱絶縁体の分野である。

これらの発泡製品は、閉じられた型の中で、ガスで含浸された発泡ポリマーのビーズを膨張させ、及び、該型の中に収容されている膨張した粒子を圧力と温度との同時の効果によって成形することによって得られる。粒子の膨張は一般的に、該ポリマーのガラス転移温度(Tg)よりも僅かに高い温度に維持された蒸気又は別のガスで行われる。

発泡ポリスチレンの特定の応用分野は、建築工業における熱絶縁体の分野であって、ここでは一般的に平らなシート状で使用される。平らな発泡ポリスチレンシートは通常、約30g/lの密度で、これらの値において該ポリマーの熱伝導率が最小値を示すように使用される。この密度がこの限界以下に下がることは、それが技術的に可能であっても、有利ではなく、それは、厚さの増加によって補償されるべき該シートの熱伝導率の、劇的な増加を起こすからである。

【0003】

米国特許第6,130,265号明細書は、発泡性ポリスチレンの粒子を製造する方法を開示しており、それは、建築工業のために製造される熱絶縁シートが30g/lよりも低い密度を有し、しかしながら伝統的なシートと同様の熱伝導率を有することを可能にする。この方法によれば、発泡性ポリスチレンの粒子が調製されて、これは、例えば密度が10~15g/lの範囲で、粒子中に0.05~25質量%の実質的に球形粒子の形態で平均直径の範囲が0.1~50µmのグラファイト粉末を包み込んで、熱伝導率がDIN 18164、パート1のクラス035の標準の要求を満足するようなシートといった物品を提供することができる。さらに詳しくは、上述の米国特許の方法は、スチレンモノマー又はスチレン中のポリスチレン溶液を、水性懸濁液において、グラファイト粒子及び慣用の試薬及び/又は重合添加物の存在下で重合させることを含む。このように発泡性ポリスチレン球形ビーズは0.2~2mmの平均直径で得られ、その中に粉末状のグラファイトが均一に分散している。

【0004】

出願人は、公知技術の方法で得られる材料に匹敵する特徴を有しながら、低い密度の発泡材料を提供することができる発泡性スチレンポリマーを、例えばグラファイトのような不伝熱性の添加物を使用することなく得ることが可能であることを見出した。特にグラファイトは発泡の前後でポリマーに美的でない、時に強度の灰色を与える欠点がある。実際、30g/lよりもずっと低い密度で、熱伝導性もまた、不伝熱性グラファイト、すなわち赤外線放射を吸収するものを、ポリマーのそれよりも充分高い屈折率を有し及びそれによって赤外線放射の反射に好都合である材料で置換することによって、DIN 18164、パート1のクラス035の標準を満足することができる、ビニル芳香族ポリマーに基づく製品を得ることを可能にすることが見出された。この結果は、例えば二酸化チタンのような材料が選ばれることを可能にし、それは白いので、ポリマーの色を変えず、特にポリスチレンの色を変えないということで、とりわけ興味深い。

【0005】

よって本発明の目的は、発泡性ビニル芳香族ポリマーに関し、それは、
(a) 50~100質量%の1又はそれ以上のビニル芳香族モノマーと0.50質量%の共重合性モノマーを重合させて得られたマトリックス；
(b) ポリマー(a)に対して計算して1~10質量%の、該ポリマーマトリックス中に包まれる発泡剤；
(c) ポリマー(a)に対して計算して0.05~25質量%の、該ポリマーマトリックス中に均一に分散される無機充填剤であって、実質的に球形のグラニューロメトリーで、0.01~100µmの範囲の平均直径、1.6よりも高い屈折率、及び“カラーインデ

10

20

30

40

50

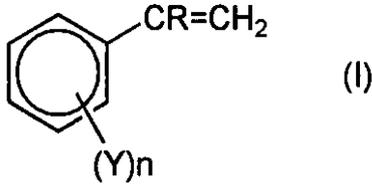
ックス”（第3版、The Society of Dyers and Colourists 発行、1982年）で規定される22以下のホワイトインデックスを有する無機充填剤を含む。

【0006】

ここで及びクレーム中で使用される“ビニル芳香族モノマー”という用語は、本質的に次の一般式：

【0007】

【化1】



10

【0008】

（式中、Rは水素又はメチル基であり、nは0、又は1～5の整数であり、及びYは塩素又は臭素のようなハロゲン、又は炭素原子数1～4のアルキル基又はアルコキシ基である。）

に相当する製品を指す。

上記に規定した一般式を有するビニル芳香族モノマーの例は：スチレン、 α -メチルスチレン、エチルスチレン、ブチルスチレン、ジメチルスチレン、モノ-、ジ-、トリ-、テトラ-及びペンタ-クロロスチレン、プロモスチレン、メトキシ-スチレン、アセトキシ-スチレンなどである。好ましいビニル芳香族モノマーはスチレン及び α -メチルスチレンである。

20

【0009】

一般式（I）を有するビニル芳香族モノマーは単独で、又は50質量%までの他の共重合性モノマーとの混合物で使用できる。これらのモノマーの具体例は、（メタ）アクリル酸、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、イソプロピルアクリレート及びブチルアクリレートなどの（メタ）アクリル酸のC₁～C₄アルキルエステル類、アクリルアミド、メタクリルアミド、アクリロニトリル、及びメタクリロニトリルなどの（メタ）アクリル酸のアミド類及びニトリル類、ブタジエン、エチレン、ジビニルベンゼン、無水マレイン酸などである。好ましい共重合性モノマーはアクリロニトリル及びメチルメタクリレートである。

30

【0010】

該ビニル芳香族ポリマーマトリックスの中に含まれることができるいかなる発泡剤も、本発明の対象である該ビニル芳香族ポリマーとともに使用できる。典型的な例は、脂肪族炭化水素、フロン、二酸化炭素、水などである。

【0011】

1.6よりも高い、好ましくは1.6～3の、極限值を含む屈折率、及び22以下の、好ましくは21～5の、極限值を含むホワイトインデックスを有する無機充填剤を、懸濁重合及び連続式塊状技術の双方により、該ポリマーにおける最終濃度が0.05～25質量%、好ましくは0.5～8質量%の範囲を与えるような量で該ビニル芳香族ポリマーへ添加することができる。無機充填剤の大きさ（granulometry）は、好ましくは0.1～50 μ mである。好ましい無機充填剤は二酸化チタン及び硫酸バリウムに代表される。

40

【0012】

無機充填剤の添加の終わりに、発泡性ポリマーが得られ、それを変化させて5～50g/lの、好ましくは10～25g/lの範囲の密度を有する発泡製品を製造することができる。これらの材料はまた、25～50mW/mKの、好ましくは30～45mW/mKの範囲の熱伝導率で表される優れた熱絶縁容量を有し、その熱伝導率はここに含まれる表1及び表2に説明されるように、現在、市場にある同等の非充填の発泡材料、例えばエニケム S.p.A

50

。(EniChem S.p.A.) のEXTIRA-5000 の熱伝導率よりも一般的に一様に10%以上低い。本発明の発泡性ポリマーのこれらの特徴のおかげで、材料の有意な節約とともに熱絶縁物品を製造することが可能となり、例えば伝統的な非充填ポリマーでの製品の厚さよりも薄いシートを当然の結果としてスペースの軽減とともに製造することが可能となる。

伝統的な材料に一般的に使用される慣用の添加剤、例えば顔料、安定剤、難燃剤、静電防止剤、剥離剤などを本発明の該発泡性ポリマー製品に添加することができる。

【0013】

本発明のさらなる目的は、改善された熱伝導率を有し、発泡後に30g/lよりも低い密度を有する発泡性ポリマーを製造する方法に関する。

本発明のさらなる目的は特に、発泡性ビニル芳香族ポリマーを製造する方法であって、水性懸濁液において、1又はそれ以上のビニル芳香族モノマーを、任意に50質量%までの量の少なくとも1種の重合性コモノマーとともに、実質的に球形のグラニュロメトリーで0.01~100µmの範囲の平均直径、1.6よりも高い屈折率及び“カラーインデックス”(第3版、The Society of Dyers and Colourists、1982年発行)で規定される22以下のホワイトインデックスを有する無機充填剤、及び重合の前、重合の最中、又は重合の終了の後に添加される発泡剤の存在下で、重合することを含む方法である。

重合の最後に、実質的に球形のポリマービーズが得られ、それは平均直径が0.2~2mmの範囲で、その中に無機充填剤が均一に分散されている。

【0014】

懸濁重合の間に、発泡性ビニル芳香族ポリマーの製造に典型的に使用される重合添加剤を採用し、例えばペルオキサイド開始剤、懸濁安定剤、連鎖移動剤、発泡助剤、核形成剤、可塑剤などである。とりわけ、重合中に、難燃剤を、得られるポリマーの質量に対して0.1~8質量%の量で添加することが好ましい。本発明の対象である発泡性ビニル芳香族ポリマーに特に適した難燃剤は、ヘキサブプロモシクロドデカン、ペンタブプロモモノクロシクロヘキサン及びペンタブプロモフェニルアリルエーテルなどの、臭素化脂肪族、脂環式、及び芳香族化合物などである。

発泡剤は好ましくは重合相の中に添加され、炭素原子3~6を含む脂肪族又は脂環式炭化水素、例えばn-ペンタン、イソペンタン、シクロペンタン又はそれらの混合物；炭素原子1~3を含む脂肪族炭化水素のハロゲン化誘導体、例えばジクロロジフルオロメタン、1,2,2-トリフルオロエタン、1,1,2-トリフルオロエタン；二酸化炭素及び水から選択される。

【0015】

懸濁液の安定性を改良するために、モノマー又はモノマー混合物におけるビニル芳香族ポリマーの溶液を使用することができ、そこで、ポリマーの濃度は1~30質量%、好ましくは5~20質量%の範囲である。該溶液は、上記の濃度が得られるように、予め調製されたポリマー(例えば新鮮なポリマー、又は先の重合及び/又は発泡の廃棄する生成物)をモノマー中に溶解するか、あるいは、モノマー又はモノマー混合物を塊状で予備重合することによって得ることができ、その後、水性懸濁液にてその他の添加剤の存在下で重合を続ける。

【0016】

本発明の別の目的は、大量に連続的に、発泡性ビニル芳香族ポリマーを製造する方法であって、その方法は次の工程：

- i. 上述のビニル芳香族ポリマーを、実質的に球形のグラニュロメトリーで0.01~100µmの範囲の平均直径、1.6よりも高い屈折率及び“カラーインデックス”(第3版、The Society of Dyers and Colourists、1982年発行)で規定される22以下のホワイトインデックスを有する無機充填剤とともにエクストルーダーに供給し；
- ii. 該ビニル芳香族ポリマーを相対的融点よりも高い温度に加熱し；
- iii. 発泡剤及び場合によって難燃剤などの添加剤を溶融ポリマーへ、ダイを通過して押し出される前に注入し；及び
- iv. ダイによって、実質的に球形で0.2~2mmの範囲の平均直径を有する発泡性ビーズ

を形成する
を連続して含む方法に関する。

【 0 0 1 7 】

ビニル芳香族ポリマーを大量に連続的に製造する具体的な方法は、欧州特許第126,459号明細書に提供されている。

懸濁液又は連続的に塊状で実施されるどちらの重合の終了時にも、製造された発泡性ビーズを、慣用の発泡性ビーズに一般的に適用される前処理に供し、それは本質的に

1. ビーズをアミン類、三級エトキシ化アルキルアミン類、エチレンオキサイド - プロピレンオキサイド共重合体などのような液状静電防止剤でコーティングすること：この剤の目的は“コーティング”の接着及び懸濁液中に調製されたビーズのスクリーニングを容易にするものであり；

2. 上述のビーズに“コーティング”を適用すること：該コーティングは実質的にグリセリン（又は他のアルコール）の脂肪酸のモノ -、ジ - 及びトリ - エステルの混合物、及びステアリン酸亜鉛及び / 又はステアリン酸マグネシウムといったステアリン酸金属塩からなる、
からなる。

【 0 0 1 8 】

あるいは、無機充填剤をエステル類の混合物とともに、コーティングに加えることができる。

限定的ではない幾つかの説明のための例が、本発明のよりよい理解とその実施態様のために提供される。

【 0 0 1 9 】

[実施例 1]

150質量部の水、0.1質量部のピロリン酸ナトリウム、100質量部のスチレン、0.15質量部の過酸化ベンゾイル、0.25質量部の過安息香酸ter-ブチル、及び実質的に球形のグラニューメトリーで約0.2µmの平均直径を有する二酸化チタン1質量部を閉鎖した、攪拌容器へ仕込む。その混合物を攪拌下、90℃まで加熱する。

90℃で約2時間後、10%ポリビニルピロリドンの溶液を4質量部を添加する。その混合物を攪拌下、さらに2時間100℃に加熱し、n-ペンタンとi-ペンタンの70/30混合物を7質量部添加し、及びその混合物をさらに4時間、125℃に加熱する。

【 0 0 2 0 】

このように製造された発泡性ポリマーのビーズを次いで回収し、脱イオン水で洗浄し、暖気の流れて乾燥し、0.02%のエトキシ化アミンを加え、1~1.5mmの範囲の直径を有する画分を分離することによって篩う。

精製物を100℃の温度で蒸気によって3種の接触触媒時間で予備発泡させ、及び1日熟成させた（表1に密度を記す）。

そのビーズの一部を第2の時間で発泡させて一様により低い密度に達するようにした。

一度だけ発泡させたビーズと2度発泡させたビーズの双方を、0.4バールの圧力でブロック（寸法1040×1030×550mm）の成形のために使用し、冷却時間を測定した（表2にデータを示す - シート1）。

【 0 0 2 1 】

該ブロックを次いで、評価し（収縮、又はブロックの容積と型の容積との間の差）、及び切断し、シタリング及び熱伝導率を測定するために平らなシートを作った。熱伝導率は36.7mW/mKであって、一方、伝統的な非充填の参照製品（EXTIR A-5000）で調製された同一の密度を有するシートの熱伝導率は、42.5mW/mKであった。

表2は、本発明の対象である発泡性ビーズで第1及び第2発泡により得られた発泡ポリスチレンブロックの、市場にある参照製品から得られた類似のブロックと比較した、物理的特性を示す。本発明の対象のビーズで得られたブロックは驚いたことに、シタリング度の劇的な増加を示した。

【 0 0 2 2 】

【実施例 2】

200 / 5kgで10g / 10 のメルトインデックスを有するポリスチレンを二酸化チタン(2及び4%)だけと第1相で予備混合し、及び硫酸バリウム(2%)だけと第2相で予備混合したものを、供給ホッパーを備えた二軸スクリューストルーダーに供給する。該ポリマーを熔融状態にした後、n-ペンタン/i-ペンタンの70/30比の混合物を6質量部を注入した。

得られた塊を孔を備えたエクストルーダーヘッドから取り出す。孔から出るポリマーは、ダイの表面に接触した回転ナイフのシリーズによってカットされ、平均直径約1.2mmを有する実質的に球形のビーズを得る。ダイは水浴に浸される。

そのビーズは水の流れによって送られ、35 にまで冷却され、水と分離されて暖気の流れで乾燥される。

【0023】

エトキシ化アミン及びコーティングがその後ビーズに実施例1に記載したように加えられる。

発泡と成形が実施例1に記載されたように実施された。熱伝導率は、二酸化チタン2%と4%でそれぞれ約3.6及び3.5 mW/mKであった

一方、2%のBaSO₄を含む平らなシートで熱伝導率値3.6.7 mW/mKが得られ、しかしながら密度は1.7 g/lであった。

表2は、二酸化チタンで変性された発泡性ビーズから得られた発泡ブロックの物理的特性を示す。これらのケースで、本発明の対象である該ビーズから得られたブロックは、参照ブロックに対してシタリング度について劇的な増加を示す。

【0024】

【表1】

参照	接触時間 (分)	密度 (g/l)
	1	20.5
	2	17.2
	3	15.5
実施例1 (1% TiO ₂)		
	1	19.5
	2	15.6
	3	14.2
シート	密度	熱伝導率 (mW/mK)
参照	1.4 g/l	42.5
シート1 (1% TiO ₂)	1.4 g/l	36.7
シート2 (2% TiO ₂)	1.4 g/l	36
シート3 (4% TiO ₂)	1.4.4 g/l	35.5

【0025】

10

20

30

40

【表 2】

第 1 及び第 2 発泡のビーズから得られたブロック

参照		
密度 (g/l)	16.5	7.8
冷却時間	30'	2' 30"
収縮 (mm)	-7	-5
シンタリング (%)	15	20
シート 1 (1% TiO ₂)		
密度 (g/l)	15	8.3
冷却時間	25'	2' 30"
収縮 (mm)	-2	-3
シンタリング (%)	85	35
シート 2 (2% TiO ₂)		
密度 (g/l)	18.1	8
冷却時間	30'	2'
収縮 (mm)	-4	-4
シンタリング (%)	80	30
シート 3 (4% TiO ₂)		
密度 (g/l)	15	8.4
冷却時間	25'	2' 30"
収縮 (mm)	-2	-4
シンタリング (%)	80	40

10

20

フロントページの続き

- (74)代理人 100093300
弁理士 浅井 賢治
- (74)代理人 100114007
弁理士 平山 孝二
- (72)発明者 ギドーニ ダリオ
イタリア イ - 4 6 0 2 3 ゴンザラ マントヴァ ヴィア イクスイクスヴァ アプリル 1
- (72)発明者 ランフレディ ロベルト
イタリア イ - 4 6 0 3 0 ヴィルギリオ マントヴァ ヴィア パレンツァ 2 0
- (72)発明者 フリゲリオ ジルベルト
イタリア イ - 4 6 0 1 0 クルカトーネ マントヴァ ヴィア カヴォウル 1 3
- (72)発明者 カサリニ アレッサンドロ
イタリア イ - 4 6 1 0 0 マントヴァ ヴィアレ ヘルマダ 1 0

審査官 内田 靖恵

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

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
C08J 9/04-9/236