

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5869584号
(P5869584)

(45) 発行日 平成28年2月24日(2016.2.24)

(24) 登録日 平成28年1月15日(2016.1.15)

(51) Int.Cl.

F 1

B29C 47/76 (2006.01)
B29B 7/84 (2006.01)B29C 47/76
B29B 7/84

請求項の数 10 (全 26 頁)

(21) 出願番号 特願2013-536653 (P2013-536653)
 (86) (22) 出願日 平成23年10月12日 (2011.10.12)
 (65) 公表番号 特表2013-540628 (P2013-540628A)
 (43) 公表日 平成25年11月7日 (2013.11.7)
 (86) 國際出願番号 PCT/US2011/055856
 (87) 國際公開番号 WO2012/058002
 (87) 國際公開日 平成24年5月3日 (2012.5.3)
 審査請求日 平成26年10月8日 (2014.10.8)
 (31) 優先権主張番号 61/407,946
 (32) 優先日 平成22年10月29日 (2010.10.29)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 502141050
 ダウ グローバル テクノロジーズ エル
 エルシー
 アメリカ合衆国 ミシガン州 48674
 , ミッドランド, ダウ センター 204
 O
 (74) 代理人 100099759
 弁理士 青木 篤
 (74) 代理人 100077517
 弁理士 石田 敏
 (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】溶融脱揮押出方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

a) 成分1) : 共役ジエンとビニル芳香族ポリマーのハロゲン化ブロックコポリマーであって、重合性炭素・炭素不飽和を有し、当該ハロゲン化ブロックコポリマーの全質量を基準にして10質量%~75質量%の量で脂肪族に結合したハロゲンを含むハロゲン化ブロックコポリマー ;

成分2) : 少なくとも1種の第2の熱可塑性有機ポリマー、当該少なくとも1種の第2の熱可塑性有機ポリマーは、成分1)と、存在するそれらの相対量で混和性であり、ここで、当該第2の有機ポリマーは、重合性炭素・炭素不飽和を実質的に含まず、5質量%未満のハロゲンを含み、ポリスチレン標準に対してGPCにより測定した場合に25,000~175,000の質量平均分子量を有する；及び

成分3) : ポリマー混合物の全質量を基準にして1~60質量%の少なくとも1種の揮発性化合物；

を含む熱可塑化ポリマー混合物を、上記少なくとも1種の揮発性化合物の沸点を超える温度で脱揮押出機に供給する工程；

b) 脱揮押出機内の熱可塑化ポリマー混合物を、3,000ppm以下の揮発性化合物を含む脱揮された熱可塑化ポリマーブレンドと、上記の少なくとも1種の揮発性化合物を含む別個の蒸気相とに分離する工程；及び

c) 脱揮押出機バレルにおける少なくとも1個のベントを通じて蒸気相を放出し、当該ベントの下流にある出口を通じて脱揮されたポリマーブレンドを脱揮押出機から放出する

工程；

を含み、ここで、

A) 押出機の出口から放出された脱揮されたポリマーブレンドは、細管レオメトリーにより測定した場合に、180°での溶融剪断粘度が、 100 s^{-1} の剪断速度で500 Pa・s以下、及び 1000 s^{-1} の剪断速度で300 Pa・s以下であり、

B) 工程a)、b)及びc)の間に、ポリマー混合物及び脱揮されたポリマーブレンドは、第1の熱可塑性ポリマーのガラス転移温度よりも100°高い温度以下の温度に維持される、溶融脱揮押出方法。

【請求項2】

脱揮押出機が、少なくとも1つの内部回転スクリューを含む押出機バレル、ポリマー混合物を押出機バレルに導入するための入口、前記入口の下流にある押出機バレルから気体を除去するための少なくとも2個のベント、及び脱揮されたポリマーブレンドの放出のための押出機バレルの一端に位置する出口を含む、請求項1に記載の方法。 10

【請求項3】

剥離剤が前記ベントのうちの少なくとも1つの上流で脱揮押出機のバレルに導入され、剥離剤が前記ベントのうちの少なくとも1つを通じて脱揮押出機から除去される、請求項2に記載の方法。

【請求項4】

前記内部回転スクリューが、少なくとも1つのベントの上流に配置された1又は2つ以上の逆転要素を含み、少なくとも1つのベントの上流側でメルトシールを生成させ、各メルトシールにおける圧力が1.0 MPa以下である、請求項2又は3に記載の方法。 20

【請求項5】

成分1)が、成分1)の全質量を基準にして少なくとも25質量%の量で脂肪族に結合したハロゲンを含む、請求項1～4のいずれか一項に記載の方法。

【請求項6】

前記ハロゲン化ブロックコポリマーがハロゲン化ブタジエン-スチレンブロックコポリマーである、請求項1～5のいずれか一項に記載の方法。

【請求項7】

成分2)が80～180°のガラス転移温度を有する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1～6のいずれか一項に記載の方法。 30

【請求項8】

前記熱可塑化ポリマー混合物が、さらに、少なくとも1種の熱安定剤を含む、請求項1～7のいずれか一項に記載の方法。

【請求項9】

押出機から得られた脱揮されたポリマーブレンドが固化され、固化したポリマーブレンドがバルクポリマーと組み合わされ、溶融加工される、請求項1～8のいずれか一項に記載の方法。

【請求項10】

溶融加工が発泡押出プロセスである、請求項9に記載の方法。

【発明の詳細な説明】 40

【技術分野】

【0001】

本出願は、2010年10月29日に出願された米国仮特許出願第61/407,946号の優先権を主張する。

本発明は、温度感受性ポリマー、例えば重合性不飽和及び/又は脂肪族に結合したハロゲンを含有するポリマーなどを脱揮する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

有機ポリマーは、一般的に、それらの通常の製造及び/又は精製法の一部として脱気される。脱揮は、低分子量化合物、例えば、溶媒、触媒残留物、未反応モノマー、水分、又 50

はプロセス副生成物などを除去する。

【0003】

溶融又は粒子状固体の形態にある様々なポリマーから揮発性物質を除去するために多くの脱気法が商業規模で使用されている。いくつかの熱可塑性ポリマーと組み合わせて有用である1つのかかるプロセスは、溶融押出脱揮プロセスである。溶融脱揮押出プロセスは、有機ポリマーから多量の揮発性物質を除去する潜在能力を有する。脱揮された生成物は、しばしば、極少量の残留揮発性物質を含む。

【0004】

脱揮押出プロセスは、押出機内に存在する条件下でポリマーが流れるようにポリマーを十分に加熱することによって行われる。温度は、除去される揮発性物質の沸点より高い温度に維持される。この押出機は、1つ以上のベントと1つ以上の回転スクリューを含む長尺のチャンバ（典型的には「押出機バレル」と呼ばれる）を含む。揮発した化合物は、ダイに向かって押出機バレルの長さ方向に沿ってポリマーが通過する際にベントを通じて押出機バレルから逃げる。スクリュー（1又は2以上）は、加熱されたポリマーを押出機バレルに通して、その後、ダイを通じて排出するのに必要な機械的な力を提供する。

10

【0005】

脱揮押出プロセスの1つの問題は、揮発押出プロセスが、ポリマーを高温にさらす傾向があることである。溶融脱揮押出プロセス中のポリマーの温度上昇をもたらし得る主な2つのエネルギー源がある。それらのうちの1つは、外部加熱装置から押出機バレルを介して供給される伝導熱である。第2のエネルギー源は、押出機のスクリュー（1又は2以上）の回転によるモーターからの機械的エネルギー入力である。

20

【0006】

生産規模の脱揮押出機は、通常、断熱方式（すなわち、伝導加熱を適用せずに）で動作する。このため、脱揮押出動作時に到達する温度を増加させることができ主要なエネルギー源は、スクリュー（1又は2以上）を動作させるための押出機モータからの機械的エネルギーである。このエネルギーの一部が溶融物内の分子間摩擦の結果として、熱に変換される。このような熱の発生は、ポリマー溶融物の温度を上昇させる。これは粘性散逸加熱と呼ばれている。押出機のサイズが大きくなると、単位体積当たりの表面積が小さくなり、従って、より少ない熱が押出機バレルを通って逃げることができるために、粘性散逸加熱はより顕著になる。これは、押出時のスクリュー速度を減少させることによって、粘性散逸加熱を最低限に抑えることが可能であり、より少ない機械的エネルギーが系に導入されると、粘性散逸加熱が抑えられ、そのため動作温度を減少させることができる。しかし、このアプローチは、往々にして、商業規模で実行できない。低いスクリュー速度は単位時間あたりの低いスループットをもたらすことがある、単位時間当たりの低いスループットは、そのプロセスを動作するのに費用がかかり過ぎるものにする。スクリューの回転はポリマー溶融物の表面を常に更新し、それにより溶媒さらに逃げ、より効率的な動作を可能にするというさらなる理由から、スクリューの回転は重要である。スクリュー回転速度の減少は、所望の目標に溶媒レベルを低減することを困難にする。

30

【0007】

重合可能な炭素-炭素不飽和を含むポリマーは、往々にして、非常に温度感受性である。それらの中には、例えばブタジエン又はシクロペンタジエンなどの共役ジエンのポリマーがある。炭素-炭素不飽和は、脱揮押出プロセス中に遭遇する条件下で重合することができる。これは、ポリマー中に望ましくない分岐、又は究極的には架橋を導入することができる。

40

【0008】

脂肪族に結合したハロゲン原子を含むポリマーも、ハロゲン原子が熱的に不安定であることがあるため、温度感受性である傾向がある。脂肪族に結合したハロゲンを含む特定ポリマーは、高温条件下でハロゲンを失うことがある。ハロゲンは、通常、ハロゲン化水素（HF、HC₁、HB_rなど）又はハロゲンガス（F₂、CI₂、Br₂）の形態で遊離する。これらのガスは腐食性であり、労働者の暴露の問題を引き起す。別の問題は、ハ

50

ロゲンの喪失及び／又はハロゲンと水素の喪失が、ポリマー中に脂肪族炭素 - 炭素二重結合が形成することを引き起こすおそれがあることであり、これらの二重結合は、脱揮押出プロセス自体の間又はその後の溶融加工作業において、重合してポリマーを架橋させてゲルを形成することを引き起こすおそれがある。放出されたハロゲン含有化合物はさらなるハロゲンの脱離（及び、通常、より多くの炭素 - 炭素二重結合の形成）を触媒すると考えられることから、生成したハロゲン化水素及び／又はハロゲンガスは自己触媒的であると考えられる。この自己触媒作用の可能性は、脂肪族に結合したハロゲンを含むポリマーを特に感熱性にする。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0009】

脱揮押出は有機ポリマー中の揮発性化合物の濃度を安価に低いレベルに低下させる可能性を提供するので、脱揮押出により温度感受性ポリマーを経済的に処理するための方法を提供することが望まれている。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明は、脱揮されたポリマーブレンドを製造するためのかかる方法である。本発明のこの方法は、

a) 成分1)：重合性炭素 - 炭素不飽和、少なくとも10質量%の脂肪族に結合したハロゲン、又はそれらの両方を含む少なくとも1種の第1の熱可塑性ポリマー；

20

成分2)：少なくとも1種の第2の熱可塑性有機ポリマー、当該少なくとも1種の第2の熱可塑性有機ポリマーは、成分1)と、存在するそれらの相対量で混和性であり、ここで、当該第2の有機ポリマーは、重合性炭素 - 炭素不飽和を実質的に含まず、5質量%未満のハロゲンを含み、ポリスチレン標準に対してGPCにより測定した場合に約25,000～約175,000の質量平均分子量を有する；及び

成分3)：ポリマー混合物の全質量を基準にして1～60質量%の少なくとも1種の揮発性化合物；

を含む熱可塑化ポリマー混合物を、上記少なくとも1種の揮発性化合物の沸点を超える温度で脱揮押出機に供給する工程；

b) 脱揮押出機内の熱可塑化ポリマー混合物を、3,000ppm以下の揮発性化合物を含む脱揮された熱可塑化ポリマーブレンドと、上記の少なくとも1種の揮発性化合物を含む別個の蒸気相とに分離する工程；及び

30

c) 脱揮押出機バレルにおける少なくとも1個のベントを通じて蒸気相を放出し、当該ベント（1又は2以上）の下流にある出口を通じて脱揮されたポリマーブレンドを脱揮押出機から放出する工程；

を含み、ここで、

A) 押出機の出口から放出された脱揮されたポリマーブレンドは、細管レオメトリーにより測定した場合に、180°での溶融剪断粘度が、 100 s^{-1} の剪断速度で500Pa・s以下、及び 1000 s^{-1} の剪断速度で300Pa・s以下であり、

B) 工程a)、b)及びc)の間に、ポリマー混合物及び脱揮されたポリマーブレンドは、第1の熱可塑性ポリマーのガラス転移温度よりも100°高い温度以下の温度に維持される。

40

【0011】

この方法は、熱処理中に脱ハロゲン化及び／又は架橋する傾向がある特定の有機ポリマーを、商業的に妥当なスループットで、かつ熱劣化を最低限に抑えるために十分に低い温度で、脱揮押出機内で効果的に脱揮することを可能にする。第2の有機ポリマーは、ポリマー混合物及び脱揮されたポリマーブレンドが押出機中を移動する際のポリマー混合物及び脱揮されたポリマーブレンドの溶融剪断粘度を低下させると考えられる。より低い粘度は、スクリュー（1又は2以上）（任意の所与のスクリュー回転速度における）へのより少ないエネルギー投入量を使用して押出機を動作させることを可能にし、そのため、所定

50

の運転速度及びスクリュー速度で系により少ない機械的エネルギーが与えられる。この結果、所定のスクリュー速度で、粘度散逸加熱による小さな温度上昇が生じ、これは、商業的に妥当なスループットで動作させるとともに放出されたポリマーブレンドにおいて低い揮発性物質レベルを達成しつつも、低い温度を維持することを可能にする。

【発明を実施するための形態】

【0012】

本発明の目的上、「脱揮押出機」は、少なくとも1つの内部回転スクリューを含む長尺のバレル（「押出機バレル」）を含む装置であって、少なくとも1つの内部回転スクリューは、動作中に、熱可塑化ポリマー混合物及び脱揮されたポリマーブレンドを、押出機バレルの長手方向に沿って、押出機バレルの一端に配置された出口の方に強制的に押し込む。脱揮押出機は、さらに、押し出し機バレルの長さ方向に沿って配置された1又は2個以上のベントを含み、それらのベントを通じて動作中にポリマー材料ではなく気体が押出機バレルから逃げることができる。脱揮押出機はさらに、出口の上流、かつ、少なくとも1個のベントの上流に、熱可塑化ポリマー混合物又はそれらの成分を押出機バレルに導入するための少なくとも1つの入口を含む。「上流側」は、押出機バレルを通じての材料の流れの方向の反対方向を指し、「下流側」は、材料の流れの方向、すなわち、脱揮ポリマーブレンドが放出される出口の方向に、排出される出口の方向を指す。

【0013】

脱揮押出機は、好ましくは、入口の下流に少なくとも2個のベントを含み、3個又はより多くのかかるベントを含んでもよい。脱揮装置（de volatilizer）は、入口の上流側にある1個以上のベントを含んでいてもよく、そのような上流側ベントは、一般的に「バックベント」と呼ばれ、これらは、典型的には、脱揮押出機の上流端又はその近くに配置される。ベントは押出機バレルの内部から外側に流路を提供し、それらを通じて、ポリマー材料ではなく気体が、押出機バレルから逃げることができる。動作時に、ベント内の圧力は押出機バレル内の圧力よりも低く、ベント（1又は2以上）内の圧力は、大気圧よりも高くても又は大気圧よりも低くてもよい。ベントの設計は重要でないと考えられ、いくつかの実施形態において、ベントは、それを通じて単に気体が逃げることができる押出機バレルの開口部である。より複雑な実施形態では、ベントは、様々な種類の弁及び／又は圧力制御機構（例えば真空ポンプなど）、収集及び回収装置、押出機バレル内にポリマー材料収容する手段（例えばベント内に位置する回転スクリュー）などを含むことができる。ベントは、除去されたガスの一部又は全部を凝縮して廃棄又は再使用のために回収することができる液体を形成する1又は2個以上の凝縮器と流体連通していてもよい。

【0014】

脱揮押出機は、さらに、ポリマー材料がダイまで押出機バレルを移動する際のポリマー材料の温度を制御するのを助けるために、押出機バレルの長さに沿って配置された1又は2個以上の加熱及び／又は冷却要素を含んでもよい。脱揮押出機は、複数（2又は3個以上）の別個の加熱及び／又は冷却ゾーンを含んでいてもよく、例えば、ダイの上流又はすぐ上流に位置する冷却ゾーンを含んでもよい。

【0015】

脱揮押出機は、押出機バレルに剥離剤を導入するための1又は2個以上の入口を含んでもよい。かかる入口（1又は2個以上）は、一般的に、ベントのうちの最後（最下流）のベントよりも前に配置されるが、必要に応じてそれらを更に上流側に設けてもよい。入口は、剥離剤の供給源と流体連通している。補助装置、例えば、弁、ポンプ、計量装置、圧力センサーなどが、押出機バレルへの剥離剤の流れを制御するために設けられてもよい。

【0016】

脱揮押出機は、単軸スクリュー型であってもよいが、単軸スクリュー型は、主に、出発熱可塑化ポリマー混合物が当該ポリマー混合物の総質量を基準にして、例えば最大5質量%の低いレベルの揮発性化合物（1又は2以上）を含む場合に有用である。接線異方向回転二軸スクリュー押出機（tangential counter-rotating twin-screw extruder）を使用できるが、停滞領域を形成することが

10

20

30

40

50

あるため、あまり好ましくない。脱揮押出機の特に有用なタイプは、自己ワイピング同方向回転二軸スクリュー押出機である。

【0017】

押出機スクリュー（1又は2以上）の回転は、熱可塑化ポリマー混合物及び脱揮されたポリマーブレンドを押出機バレル中で移動させる機械的な力を提供する。スクリュー（1又は2以上）の回転も、常に、ポリマー混合物の表面を更新し、それによって揮発性化合物が逃げるのを容易にする。押出機スクリュー（1又は2以上）は、一般的に、その長さ方向に沿って配置された多くの要素を含む。これらの要素は、前進（又は右巻きの）スクリュー要素、混合要素、例えば混練ディスクブロック要素など、及び分配混合を強化するために使用できる他の特別な混合要素のいずれかから選択することができる。動作中、前進スクリュー要素は、向かってダイを通して押出機バレルを通じてポリマー混合物及び脱揮ポリマーブレンドをダイの方に引きずり込み又は押し込み、ダイに通す役割を果たす。混練及び混合のために、例えば混練ディスクブロック要素などの混合要素が使用される。

【0018】

押出機スクリュー（1又は2以上）は、さらに、その長さ方向に沿って1箇所又は2箇所以上の位置に配置された逆転要素（reversing elements）又は非ポンピングバリア要素（non-pumping barrier elements）を含んでよい。逆転要素は往々にして「左巻き」要素と呼ばれ、一方、非ポンピングバリア要素は、例えば、ニュートラル混練ディスクブロック要素又はブリスターリングを含む。これらのタイプの要素は、上流方向、すなわち、押出機バレル中を通過するポリマー材料のマスフローとは反対方向に、ポリマー混合物に対する局所的な力を生じる。いくつかの場合に、これらの要素は、押出機バレル内での混合を提供し、バレルを通る材料の流れを制御するのに役立つことができる。ベント（1又は2以上）のうちの1又は2以上の上流に1又は2以上の逆転要素又は非ポンピングバリア要素を含めることがしばしば好ましく、1つのベントの上流にある逆転要素又は非ポンピングバリア要素はポリマー混合物をそのベントの上流にあるバレルに完全に充填するように押し込んで、脱揮された材料がバレルを通って上流側に移動するのを妨げる「メルトシール」を形成する。この方法では、気体は、メルトシールから次の下流側にあるベントに向けて下流側に追いやられ、次の下流側にあるベントを通って、気体は押出機バレルから逃げる。逆転要素又は非ポンピングバリア要素は、好ましくは、比較的低い圧力が押出機バレル内に生じるように設計される。メルトシール（1又は2以上）におけるゲージ圧力は、例えば、好ましくは約3MPa以下であり、より好ましくは約1.0MPa以下である。

【0019】

ベント（1又は2以上）に又はその近くに位置するスクリュー要素は前進タイプ（forwarding type）のベントができることができ、この前進タイプのベントは、メルトシールを形成できるベントのすぐ上流に比べて幾分急速にポリマー材料をベントの領域を通じて前進させる。これは、当該ベントにおける領域又はその付近に位置する領域で押出機バレルがポリマー材料により不完全に充填され、揮発性化合物が集まって押出機バレルから逃げるようベントに入る位置の近くに「ヘッドスペース」を生じることを可能にする。これは、ベントに不揮発性材料（ポリマー成分を含む）が入り込むのを最低限に抑えながら揮発性化合物を逃がすことを可能にする。

【0020】

本発明において、熱可塑化ポリマー混合物は、脱揮押出機に導入される。導入時のその温度は、少なくとも1種の揮発性化合物（成分3）の沸点（大気圧で）を超える。「熱可塑化」とは、単に、ポリマー混合物又は脱揮されたポリマーブレンドが、場合によって、押出機のスクリュー（1又は2以上）により加えられた機械的前進力及び圧力の下で押出機中を流れる粘性流体の形態にある。熱可塑化ポリマー混合物は、それが脱揮押出機内に導入された際の時間及び温度で、 100 s^{-1} の剪断速度で、例えば、 $10\sim500\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 、好ましくは $10\sim100\text{ Pa}\cdot\text{s}$ の粘度を有することができる。回転しているスクリュー（1又は2以上）の力の下で押出機バレル中をポリマー混合物が流れることがで

10

20

30

40

50

きるのに十分にポリマー混合物が軟化する限り、ポリマー混合物のどのポリマー成分も、それらの結晶融解温度（結晶性又は半結晶性材料の場合）を超える温度にすることを厳密に必要としない。ポリマー混合物は脱揮押出機に導入されるとき、その温度は、好ましくは、成分1)のガラス転移温度をすでに超えている。この温度は、そのガラス転移温度よりも、好ましくは10~100、より好ましくは10~50高い。絶対的な表現では、好適な温度は、少なくとも125又は少なくとも140であり、最高で230、最高で210、最高で200、又は最高で180であることができる。

【0021】

押出機に導入される際のポリマー混合物のガラス転移温度は、揮発性化合物（1又は2以上）の溶媒和作用により、成分1)自体のガラス転移温度よりもかなり低くてもよいことに留意されたい。場合によっては、導入するポリマー混合物のガラス転移温度は、室温未満（すなわち、約25未満）であってもよい。

10

【0022】

脱揮押出機に導入される前に必要な温度に導入するポリマー混合物を加熱する方法は、本発明にとって重要ではないと考えられる。いくつかの場合において、ポリマー混合物は、上流製造プロセスから直接又は間接的に得られ、例を後述する。ポリマー混合物は、場合によっては、上流の部分的な脱揮工程で得られる濃縮物であってもよく、その場合には、溶媒濃度をいくらか高い量から、1~60質量%の範囲内に低下させる。ポリマー混合物を第1の押出機に通過させることによりポリマー混合物を熱可塑化することもでき、ポリマー混合物は第1の押出機で溶融し、第2の脱揮押出機に送られる。

20

【0023】

揮発性化合物の時期尚早の脱出が防止されるように、熱可塑化ポリマー混合物を過圧で脱揮押出機に導入してもよい。

【0024】

熱可塑化ポリマー混合物は、押出機バレルを通って出口方向に搬送される。蒸気相と脱揮ポリマーブレンドへの熱可塑性ポリマー混合物の分離は、押出機内のベント（1又は2以上）のうちの1又は2以上を通じて蒸発した揮発性化合物の少なくとも一部を除去することにより行われ、3,000 ppm以下の揮発性化合物を含む脱揮ポリマーブレンドが残る。

30

【0025】

ポリマー混合物と脱揮ポリマーブレンドは、押出機内で揮発性化合物（1又は2以上）の沸点より高い温度（大気圧で）に維持される。この温度も、ポリマー混合物及び脱揮ポリマーブレンドを熱可塑化形態に維持するのに十分に高い。この温度は、成分1)のガラス転移温度よりも100高い温度以下である。好ましくは、この温度は、成分1)のガラス転移温度よりも10~100、好ましくは10~50高い。特に好ましい方法では、ポリマー材料の温度は、脱揮押出機内で、230以下、より好ましくは210以下の温度に維持される。いくつかの実施形態において、この温度は200以下、又は180以下の温度である。この温度は、揮発性化合物（1又は2種以上）を気体に変換し、ポリマー材料を熱可塑化形態に維持するのに十分に高い限り、175程度、150程度、又は実施形態によっては125程度と低くてもよい。

40

【0026】

脱揮押出機の内容物の温度は、いくつかの動作パラメータ、例えば、（1）押出機に供給される原料の温度、（2）押出機のバレルに対する加熱又は冷却の適用、及び（3）スクリュー（1又は2以上）を動作させるために供給される機械的エネルギーの量、によって制御することができる。いくつかの実施形態において、押出機バレルの内容物の温度を必要な温度に維持するために、押出機バレル又はその一部に冷却を適用することができる。或いは、必要に応じて、上記の温度制限と矛盾しないで、ポリマー材料を熱可塑化したままに維持するために押出機バレルに加熱を適用することができる。押出機バレルを加熱せず、冷却の適用を行わないことが好ましく、後者の場合、いくつかの熱が押出機バレルを介して失われることが分かる。

50

【0027】

さらに、脱揮押出機内の必要な温度を維持するために、スクリューを動作させるためにより多量又は少量のエネルギーを供給することができる。スクリューへのエネルギー量がより多量であるほど、一般的に、より高いスクリュー回転速度をもたらし、これは一般的の望ましい。なぜなら、スクリュー回転速度が高いほど、一般的に、単位時間当たりのより高いスループット及び揮発性化合物（1又は2以上）のより効率的な除去をもたらす傾向があるからである。しかし、過度に多量のエネルギーがスクリュー（1又は2以上）に供給される場合は、発生した粘性散逸加熱は、押出機の内容物の温度の望ましくない上昇をもたらすおそれがある。押出機に供給されるエネルギーの量は、電力入力量の計算から推定される比機械的エネルギー投入量（SEI）として表すことができる。

10

【0028】

【数1】

$$P_m = P_{max} \times \frac{RPM}{RPM_{max}} \times \frac{A}{A_{max}} = P_{max} \times \frac{RPM}{RPM_{max}} \times \text{トルク \%} \quad (\text{I})$$

【0029】

ここで、 P_m は脱揮押出機のスクリューモーターへの電力入力量を表し、 P_{max} は装置の定格最大モーター電力であり、 RPM_{max} は装置の定格押出機最大スクリュー回転速度であり、 A_{max} は装置の定格最大電流値であり、 RPM は実際の動作スクリュー回転速度であり、 A は実際の動作アンペア数である。比機械的エネルギー投入量（SEI）は、下記式（II）を用いて推定することができる。

20

【0030】

【数2】

$$SEI \text{ (J/g)} = \frac{3600 \text{ (s/h)} \times 0.9 \times P_m \text{ (kW)}}{Q \text{ (kg/h)}} \quad (\text{II})$$

30

【0031】

ここで、 Q は脱揮押出機に供給されたポリマー混合物の単位時間当たりの質量を表し、 P_m は、式Iに定義したとおりである。式IIにおいて、0.9の係数は、スクリュー（1又は2以上）に伝達された電力の割合の推定値を表し、例えば、モーターとギヤボックス内の電力損失を反映している。

【0032】

SEIは、好適にはポリマー混合物1グラム当たり少なくとも150ジュール（J/g）であり、好ましくは少なくとも200J/gであり、より好ましくは少なくとも250J/gである。SEIは、好ましくは400J/g以下であり、より好ましくは350J/g以下である。約150J/gより低いSEI値は、低スループット及び/又は揮発性物質の不十分な除去をもたらす遅いスクリュー回転速度をもたらす傾向がある。約400J/gを超えるSEI値は、所望の範囲内に押出機バレルの内容物の温度を維持することが困難になることをもたらす傾向がある。

40

【0033】

本発明の1つの利点は、押出機を通過する材料で適度に低い温度を維持して温度成分1のポリマーの劣化を最低限に抑えながら、やや高い回転速度を用いることができ、その結果、高スループットを達成できることである。

【0034】

剥離剤は、分離工程の間に脱揮押出機のバレル内に導入することができる。剥離剤は、剥離剤が導入される箇所（1又は2以上）の下流にあるベント（1又は2以上）の近くに

50

存在する条件下で気体又は超臨界状態である物質である。剥離剤は、典型的には、気体(23、1気圧)、超臨界流体、又は低沸点(沸点50以下)液体などとして導入される。剥離剤は、成分1)及び2)の材料中で低い溶解度を有する必要がある。例えば、空気、窒素、アルゴン、二酸化炭素等の気体も有用であるが、水が、特に有用な剥離剤である。剥離剤の量は、出発ポリマー混合物の質量に対して、典型的に少なく、有用な量は、100質量部の出発ポリマー混合物に対して約0.1～約5質量部、好ましくは約0.25～約2.5質量部である。剥離剤は、導入箇所(1又は2以上)の下流に位置するベント(1又は2以上)で揮発性化合物(成分3)の材料とともに除去される。

【0035】

剥離剤の存在は、往々にして、粘性散逸加熱の低減による押出機バレル内の内容物のより低い温度(全く剥離剤が添加されていない他の点では同じ場合と比べて)を維持するのに役立ち、その理由のために好ましい。剥離剤の使用は、揮発性化合物のより完全な除去にとっても有利である。

10

【0036】

脱揮ポリマーブレンドは、その後、押出機出口から排出される。本明細書で使用する場合、用語「ポリマー混合物」は、成分1)、成分2)、少なくとも1質量%の成分3)と、脱揮押出機に導入することができポリマー材料(成分1)及び2))と混合される任意の他の材料を含む(ただし剥離剤を除く)、押出機に導入される材料の組み合わせを指す。用語「脱揮ポリマーブレンド」は、揮発性化合物は、ポリマー混合物から揮発性化合物が除去された場合の脱揮押出機で生成した脱揮されたポリマー流れを指す。脱揮ポリマーブレンドは、成分1)及び2)と、脱揮押出機に導入され、ベント(1又は2以上)を通して除去されていない任意の他の材料を含む。脱揮ポリマーブレンドは、3,000ppm以下の揮発性化合物(成分3)を含む。

20

【0037】

いくつかの実施形態では、出発ポリマー混合物の成分のいずれかが脱揮押出機に導入される前に、出発ポリマー混合物の成分の全てが組み合わされる。他の実施形態では、出発ポリマー混合物の種々の成分を、脱揮押出機に、個別に又は様々なサブコンビネーションで導入することができる。成分が別々に加えられる場合、成分1)は、一般的に、成分3)の少なくとも一部と一緒に脱揮押出機に導入される。成分2)及び含めることができる任意の他の材料(さらなる成分3を含む)を、成分1)とは別に押出機に、成分)が加えられる箇所から上流又は下流のいずれかで装入することができる。脱揮押出機に別々に加えられる場合、成分1)及び2)は、各々、それぞれのガラス転移温度よりも高い温度で加えられるべきである。

30

【0038】

揮発性化合物の除去後に残存する脱揮ポリマーブレンドは、次いで脱揮押出機の出口を通じて排出される。この出口はベント(1又は2以上)の最後のものの下流側にあり、典型的には、出口は押出機バレルの末端に位置するダイである。かかるダイは、任意の有用な断面を有することができる押出物を生じる。ダイの一つの有用なタイプは、0.1～6cm²、好ましくは0.25～2cm²の断面積を有する押出物を生成する。押出物は、材料を固化させるために、液槽中に浸漬することにより又は他の有用な手段により冷却することができる。固化した押出物は、その後の溶融加工操作に有用である顆粒に切断することができる。

40

【0039】

ポリマー混合物の成分1)は、重合性炭素-炭素不飽和、少なくとも10質量%の脂肪族に結合したハロゲン、又はそれらの両方を含む熱可塑性有機ポリマーである。脂肪族炭素-炭素二重結合(例えば、ビニル基、アリル基など)及び脂肪族炭素-炭素三重結合は、重合性炭素-炭素不飽和の例である。好ましい成分1)のポリマーは、脂肪族に結合したハロゲンを少なくとも25質量%含む。成分1)のポリマーは、脂肪族に結合したハロゲンを最大75質量%まで含むことができる。ハロゲンは、好ましくは塩素、又は、より好ましくは臭素である。

50

【0040】

成分1)のポリマーは、好ましくは220以下、より好ましくは180以下、さらに好ましくは80～180の温度でのガラス転移温度を有する。成分1)のポリマーは、好ましくは25で固体である。その分子量は、本発明にとって重要ではないと考えられる。一般的に、成分1)のポリマーは、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り測定した場合、25,000～400,000、好ましくは25,000～300,000、より好ましくは50,000～200,000の質量平均分子量(Mw)を有することができる。

【0041】

成分1)のポリマーは、好ましくは、180での溶融剪断粘度が、100s⁻¹の剪断速度で200Pa·sを超える、好ましくは500Pa·sを超える、180での溶融剪断粘度が、1000s⁻¹の剪断速度で100Pa·sを超える、好ましくは300Pa·sを超える。

【0042】

成分1)のポリマーは、ブロックのうちの1つ以上が重合性炭素-炭素不飽和及び/又は脂肪族に結合したハロゲン(従って、より感熱性が高い)を含み、かつ、1つ以上の他のブロックが、実質的に重合性炭素-炭素不飽和及び脂肪族に結合したハロゲン(したがってより感熱性が低い)を欠くブロックコポリマーであってもよい。

【0043】

重合性炭素-炭素不飽和結合を有する成分1)のポリマーの例としては、共役ジエンモノマーのポリマー及びコポリマー、例えばブタジエン及び/又はイソブレンのポリマー及びコポリマーなどが挙げられる。これらのタイプのうち好ましいものは、例えばブタジエン又はイソブレンなどの共役ジエンモノマーと例えばスチレンなどのビニル芳香族モノマーのブロックコポリマーである。かかるブロックコポリマーは、当該ブロックコポリマーの20～90質量%を構成する重合した共役ジエンモノマーのブロックを含むべきである。共役ジエンモノマーブロックの分子量は、10,000～150,000であるべきである。ブロックコポリマーは、例えば、ブタジエン及びスチレンのジブロックコポリマー又は中央ポリブタジエンブロックと外側ポリスチレンブロックを有するトリブロックコポリマーであってもよい。

【0044】

好適なハロゲン化された成分1)のポリマーの例としては、エチレン性不飽和を有する出発ポリマーをハロゲン化、特に臭素化することにより得られるものが挙げられる。好適なかかる出発ポリマーとしては、例えば、(i) 例えばブタジエン、イソブレン又は1,3-脂環式ジエンなどの共役ジエンのホモポリマー及びコポリマー；(ii) アリルマレイミドのポリマー又はコポリマー、特にそれらとスチレンとのコポリマー；(iii) 脂肪族不飽和ポリエステル、(iv) ノボラック樹脂のアリルエーテル、(v) ROMPポリマー又はコポリマー、又は(vi) ポリ(4-ビニルフェノールアリルエーテル)が挙げられる。これらの出発ポリマーのいくつかは、国際公開第2007/019120号に記載されている。

【0045】

成分1)のポリマーの好ましいタイプは、ブタジエンと少なくとも1種のビニル芳香族モノマーとのハロゲン化された、特に臭素化されたコポリマーである。かかるコポリマーは、ランダム、ブロック、又はグラフトコポリマーであることができる。「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性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としては、非置換材料、例えばスチレン及びビニルナフタレンなど、並びにエチレン性不飽和基で置換された化合物(例えば、-メチルスチレンなど)、及び/又は環置換されたものが挙げられる。環置換されたビニル芳香族モノマーとしては、ハロゲン、アルコキシ、ニトロ、又は芳香環の炭素原子に直接結合した非置換もしくは置換アルキル基を有するものが挙げられる。環置換されたビニル芳香族モノマーの例としては、2-又は4-ブロモスチレン、2-又は4-クロロスチレン、2

10

20

30

40

50

- 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 - ジメチルスチレンなどが挙げられる。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、パラ - メチルスチレン、及びそれらの混合物である。有用な出発ブタジエンポリマーは、ハロゲン化前に、少なくとも 10 質量 % の重合したブタジエンを含む。

【 0 0 4 6 】

ハロゲン化スチレンブタジエンコポリマーが特に好ましい。有用なハロゲン化スチレン / ブタジエンブロックコポリマーは、出発スチレン / ブタジエンブロックコポリマーをハロゲン化することによって調製することができ、例えば商標 V E C T O R (登録商標) で Dexco Polymers から入手可能なものなどが好適である。

10

【 0 0 4 7 】

ハロゲン化ブタジエンポリマーは、ブタジエン以外のモノマーとビニル芳香族モノマーを重合することにより形成される繰り返し単位を含んでいてもよい。かかる他のモノマーとしては、例えばエチレン、プロピレン、アクリレート又はアクリル系モノマー、例えばメチルメタクリレート、メチルアクリレート、アクリル酸などのオレフィン類が挙げられる。これらのモノマーがビニル芳香族モノマー及び / 又はブタジエンとランダムに重合してもよいし、重合してブロックを形成してもよく、あるいは出発ブタジエンコポリマー上にグラフトしてもよい。

【 0 0 4 8 】

最も好ましいタイプのブタジエンポリマーは、特に臭素、1 又は 2 個以上のポリスチレンブロックと 1 又は 2 個以上のポリブタジエンブロックを含むブロックコポリマーをハロゲン化、特に臭素化することによって調製される。これらの中で、ジブロック及びトリブロックコポリマーが特に好ましい。いずれの場合も、ポリスチレンブロックは 10 , 0 0 0 ~ 1 0 0 , 0 0 0 、好ましくは 2 0 , 0 0 0 ~ 5 0 , 0 0 0 の分子量を有することができ、末端ブタジエンブロック (1 又は 2 以上) は、1 0 , 0 0 0 ~ 1 0 0 , 0 0 0 の分子量 (ハロゲン化前) を有することができる。

20

【 0 0 4 9 】

スチレンとアリルマレイミドのハロゲン化コポリマーは、スチレン及び 2 , 3 - ジブロモアリルマレイミド繰返し単位が交互に存在するもの、スチレン及び 2 , 3 - ジブロモブロピルマレイミド繰返し単位が、同じタイプの 2 又は 3 個以上の連続した単位からなるブロックを形成しているものが挙げられる。コポリマー中のスチレンと 2 , 3 - ジブロモアリルマレイミド繰返し単位のモル比は 9 5 : 5 ~ 約 4 0 : 6 0 に及ぶことができるが、この範囲の上限の方 (例えば 3 0 ~ 6 0 モル % の無水マレイン酸) の 2 , 3 - ジブロモアリルマレイミドレベルがそれらの高い臭素含有量に対して好ましい。

30

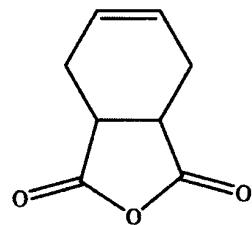
【 0 0 5 0 】

ハロゲン化脂肪族ポリエステルとしては、A がジカルボン酸繰返し単位を表し、B がジオール繰返し単位を表す - A B - 構造を有するものが挙げられる。A 及び / 又は B 単位の一部又は全部は、ハロゲン化前に、非芳香族炭素 - 炭素不飽和を含む、これはハロゲン化される。この種のポリエステルは、ジオールとのジカルボン酸 (又は対応する酸ハロゲン化物又は酸無水物) との反応 (それらのうちの少なくとも 1 種は非芳香族炭素 - 炭素不飽和を含む) と、その後のハロゲン化、特に臭素化で調製できる。非芳香族性炭素 - 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としては、マレイン酸、マレイン酸無水物、フマル酸、フマル酸無水物、テトラヒドロフタル酸、テトラヒドロフタル酸無水物、すなわち、

40

【 0 0 5 1 】

【化1】



10

【0052】

などが挙げられる。これらの二酸又は酸無水物及び／又はそれらのそれぞれの酸ハロゲン化物は、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を調製するために使用できる。1,4-ジヒドロキシ-ブタ-2-エンジオールは、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を製造するために使用できる。成分1)材料を形成するためにハロゲン化することができる特定の種類の不飽和ポリエステルとしては、例えば、マレイン酸又はマレイイン酸／フマル酸混合物、必要に応じて1又は2種以上のさらなる二酸及び1又は2種以上の脂肪族ジオールのポリエステル類；1又は2種以上の脂肪族ジオールとのテトラヒドロフタル酸無水物のポリエステル；テトラヒドロフタル酸無水物、少なくとも1種のさらなる二酸（又は対応する酸ハロゲン化物又は無水物）及び1種以上の脂肪族ジオールのポリエステル；並びに1又は2種以上の二酸との1,4-ジヒドロキシ-ブタ-2-エンのポリエステル（又は対応する酸ハロゲン化物又は酸無水物）が挙げられる。

20

【0053】

ポリマータイプiv)はノボラック樹脂のハロゲン化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又はクレゾールなどのフェノール系化合物のポリマーを意味する。フェノール系化合物は、必要に応じて環（この環は例えば臭素などのハロゲンを含んでいてもよい）上に1又は2個の置換基を含んでいてもよい。ハロゲン化アリルエステルは、その多くが市販されているノボラック樹脂から製造することができる。アルコキシド基を形成する水素化ナトリウムとフェノール性水酸基との反応と、アルコキシド基をハロゲン化アリル、例えばアリルクロライド、アリルブロマイド等と反応させてエーテルを生成させることによって、アリルエーテル基を導入することができる。

30

【0054】

好適なハロゲン化ROMPポリマー（ポリマータイプv）は、環構造中に炭素-炭素不飽和を有する特定の非芳香族環状モノマーから開環メタセシス重合（ROMP）プロセスで形成されたホモポリマー又はコポリマーをハロゲン化することにより製造することができる。有用なハロゲン化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、exo-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、ハロゲン化された、特に臭素化されたホモポリマー及びコポリマーが挙げられる。好適なコモノマーの例としては、例えばシクロオクテンなどの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、主ポリマー鎖に炭素-炭素二重結合を含み、当該炭素-炭素二重結合はハロゲン化され得る。

40

タイプ(vi)のポリマーは、国際公開第2007/019120号に記載されている。

【0055】

成分2)の材料は、少なくとも1種の第2の熱可塑性有機ポリマーであり、当該少なくとも1種の第2の熱可塑性有機ポリマーは、成分1)と、それらの存在する相対量で混和性であり、当該第2の有機ポリマーは、重合性炭素-炭素不飽和を実質的に含まず、5質

50

量%未満の脂肪族に結合したハロゲンを含む。成分2)のポリマーは、ポリスチレン標準に対してGPCにより測定した場合に約25,000~約175,000の質量平均分子量を有する。GPCによる分子量の決定は、本発明の目的上、直列に接続された2つのPolymer Laboratories P L g e l 5マイクロメートルMixed-CカラムとAgilent G1362A屈折率検出器を備えたAgilent 1100シリーズ液体クロマトグラフ又は同等の装置を使用し、溶離液として1mL/分の速度で流れ、35°の温度に加熱されたテトラヒドロフラン(THF)又は他の好適な溶媒を使用して実施することができる。

【0056】

成分2)の材料は、好ましくは、成分1)の材料の溶融剪断粘度よりも低い溶融剪断粘度を有する。成分2)のポリマーは、好ましくは、180°での溶融剪断粘度が100s⁻¹の剪断速度で200Pa·s未満であり、180°での溶融剪断粘度が1000s⁻¹の剪断速度で100Pa·s未満である。

【0057】

もし、脱揮押出機を出て行く脱揮ポリマーブレンド中に成分1)及び成分2)の材料が存在する場合に、成分1)及び成分2)の材料が、存在するそれらの相対的な割合で共連続相を形成するか、又は成分1)及び2)のうちの一方が他方に分散している分散体を形成しており、その分散相が25ミクロン以下の体積平均ドメインサイズを有する場合に、成分1)及び成分2)の材料が、本発明の目的上、「混和性」であると言える。もし、成分1)及び2)が分散体を形成する場合に、成分1)の材料が分散相を与えることが好ましい。一般的に、もし分散体が形成される場合には、低粘度ポリマー(好ましくは、成分2)の材料)は、連続相を形成する傾向がある。

【0058】

成分2)は、少なくとも80°で、220°以下、好ましくは200°以下、より好ましくは80~180°又は80~150°のガラス転移温度を有するべきである。

【0059】

成分1)の材料は、ブロックのうちの1又は2個以上が脂肪族に結合したハロゲンを含み、1又は2個以上の他のブロックが重合性炭素-炭素不飽和及び脂肪族に結合したハロゲンを実質的に含まないとブロックコポリマーである場合、成分2)の材料は、重合性不飽和結合及び脂肪族に結合したハロゲンを欠く成分1)の材料のブロックと、好ましく混和性である。このような場合には、成分2)の材料が、重合性炭素-炭素不飽和及び脂肪族に結合したハロゲンを欠く成分1)の材料のブロック(1又は2以上)と同じモノマー(1又は2以上)のポリマーであることが特に好ましい。脱揮押出工程の間、脂肪族に結合したハロゲンを含む成分1)の材料のブロックは、溶融物中に小さな孤立したドメインを形成すると考えられる。本発明はいかなる理論にも限定されないが、脱揮押出工程中に遊離したハロゲンは、大部分、それが形成するドメイン内に従事もめられる傾向があることがさらに考えられる。このように、遊離したハロゲンにより触媒される任意のさらなる脱ハロゲン化反応は、大部分、ハロゲンが遊離した成分1)の材料の特定の小さなドメインに隔離されたままとなり、熱分解反応のさらなる拡大を制限すると考えられる。

【0060】

成分2)の材料は、好ましくは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。特に好ましい成分2)の材料は、スチレンのホモポリマー又はコポリマーである。有用なポリスチレンポリマーは市販されており、それらとしては、例えば、Styron LCから入手可能なStyron(登録商標)PS640、及びEastman Chemicalsから入手可能なPiccolastic(登録商標)D125が挙げられる。

【0061】

成分1)及び2)の材料の相対量は、脱揮押出機から排出されたポリマーブレンドが、100s⁻¹の剪断速度で500Pa·s以下の180°での溶融剪断粘度を有し、1000s⁻¹の剪断速度で300Pa·s以下の180°での溶融剪断粘度を有するように

10

20

30

40

50

、存在し得る任意の他の不揮発性材料の存在と共に、選択される。これは、一般的に、成分2)1質量部当り約0.25~約4質量部の成分1)が存在する場合に達成される。好みの比は、成分2)1質量部当り約0.5~約2質量部の成分1)である。より好みの比は、成分2)1質量部当たり0.65~約1.5質量部の成分1)である。

【0062】

成分3)は、成分1)の材料から除去される揮発性化合物又は化合物の混合物であることができる。「揮発性」とは、大気圧で、化合物が125以下、好みの場合は125以下の沸点を有することを意味する。揮発性化合物は、例えば、水、有機溶媒(例えば、成分1)の材料の製造及び/又はその後の処理に使用される溶媒など)、残留モノマー、不揮発性触媒残渣、成分1)の製造からの副生成物などであることができ、又は水、有機溶媒(例えば、成分1)の材料の製造及び/又はその後の処理に使用される溶媒など)、残留モノマー、不揮発性触媒残渣、成分1)の製造からの副生成物などを含む。成分3)は、典型的には、1又は2種以上の有機溶媒を含み、有機溶媒としては、炭化水素、例えば、ベンゼン、トルエン、アルカン、シクロアルカンなど；ハロゲン化アルカン、例えば四塩化炭素、クロロホルム、ジクロロメタン、ブロモクロロメタン、ジブロモメタン及び1,2-ジクロロエタンなど；様々なエーテル、アルデヒド又はケトン化合物、ならびに他の低分子量有機溶媒が挙げられる。

【0063】

出発ポリマー混合物中の揮発性化合物の量は、ポリマー混合物の総質量に基づいて、約1~約60質量%の範囲に及ぶことができる。この範囲内のより多い量で、ポリマー混合物の溶融剪断粘度は、それが押出可能であるためには低すぎるかもしれない。好みの量は、少なくとも2質量%、又は少なくとも5質量%で、約40質量%以下、又は約35質量%以下である。

いくつかの実施形態において、成分1)と成分3)の混合物は、脂肪族炭素-炭素不飽和を含有する出発ポリマー(例えば、共役ジエンのポリマー、特に共役ジエン、例えばブタジエン又はイソブレンと、ビニル芳香族モノマー、例えばスチレンなどとのブロックコポリマー)のハロゲン化反応において形成された溶液である。この反応において、ハロゲン、好みの場合は臭素が、脂肪族炭素-炭素不飽和に付加する。この反応は溶媒中で行われ、臭素化ポリマーは溶媒中の溶液の形態で得られ、この溶液は、成分3)の材料の全部又は一部を形成する。臭素化は、直接臭素化プロセスを使用して実施でき、直接臭素化プロセスでは、例えば、出発ブタジエンポリマーを、国際公開第2008/021418号に記載されているように、元素状臭素で臭素化する。国際公開第2008/021418号に記載されているように、脂肪族アルコールが臭素化反応中に存在してもよく、このアルコールも、成分3)の材料の一部を形成することができる。あるいは、脂肪族臭素含有ポリマーは、例えば国際公開第2008/021417号に記載されているように、第4級アンモニウムトリブロミドにより出発ポリマーを臭素化することによって得ることができる。ハロゲン化反応から得られたハロゲン化ポリマー溶液から残留臭素及び他の副生成物を除去することができる。これを実現するために抽出及び洗浄方法を使用することができ、抽出及び/又は洗浄液は、成分3)の材料の全部又は一部を形成してもよい。過度に多くの溶媒及び/又は他の揮発性化合物がハロゲン化ポリマー溶液中に存在する場合には、その溶液は、本発明の脱揮発工程を実施する前に、フラッシュ蒸留又は他の蒸留法などの様々な溶媒除去技術により濃縮することができる。

【0064】

既述のように、ポリマー混合物は、成分1)、2)及び3)に加えて、種々の任意の成分を含んでよい。それらとしては、例えば、様々な滑剤(例えばステアリン酸バリウム又はステアリン酸亜鉛など)、紫外線(UV)安定剤、顔料又は他の着色剤、成核剤、可塑剤、FR剤、FR相乗剤、赤外線(IR)遮断剤などが挙げられる。

【0065】

任意成分の好みの種類は、1又は2種以上の熱安定剤である。熱安定剤は、成分1)の材料との混合物で、熱劣化に対する耐性を高める材料である。これらは、様々な機構、

10

20

30

40

50

例えばフリーラジカルを捕捉すること、酸化防止剤として作用すること、分解経路を遮断することなどにより作用することができ、熱安定剤が作用する特定の機構（1又は2以上）は、本発明にとって重要とはみなされない。熱安定剤（1又は2以上）は、ポリマー混合物の最大20質量%を構成することができる。好ましい量は1～20%であり、より好ましい量は5～20%である。熱安定剤は、前に定義した揮発性化合物であるべきではなく、揮発性化合物が本発明に従ってポリマー混合物から分離された後、ポリマーブレンド中に残る。

【0066】

好ましい安定剤としては、特に、成分1)の材料が脂肪族に結合したハロゲンを含む場合は、アルキルホスファイト及びエポキシ化合物が挙げられる。アルキルホスファイトとエポキシ化合物を併用してもよい。

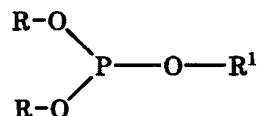
10

【0067】

好適なアルキルホスファイトは、H. Zweifelにより編集された「Plastic Additive Handbook（プラスチック添加剤ハンドブック）」、第5版、第441頁（2001年）に記載されている。アルキルホスファイト化合物は、少なくとも1個の

【0068】

【化2】



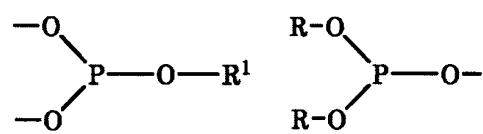
【0069】

基を含み、ここで、各R基は、非置換又は置換アルキル基である。2個のR基は、一緒に、脂肪族炭素を介して隣接する-O-原子に結合して-O-P-O-結合を含む環構造を形成する2価の基（置換されていてもよい）を形成していてもよい。R基は、直鎖状又は分枝状であってもよい。-O-原子に隣接し、かつ、-O-原子に結合しているR基上の炭素原子は、好ましくはメチレン（-CH₂-）炭素である。R基上の置換基としては、例えば、アリール、シクロアルキル、

30

【0070】

【化3】



40

【0071】

又は不活性置換基が挙げられる。上記構造中のR¹基は、他のR基、又はアリール又は置換アリール基であってもよい。

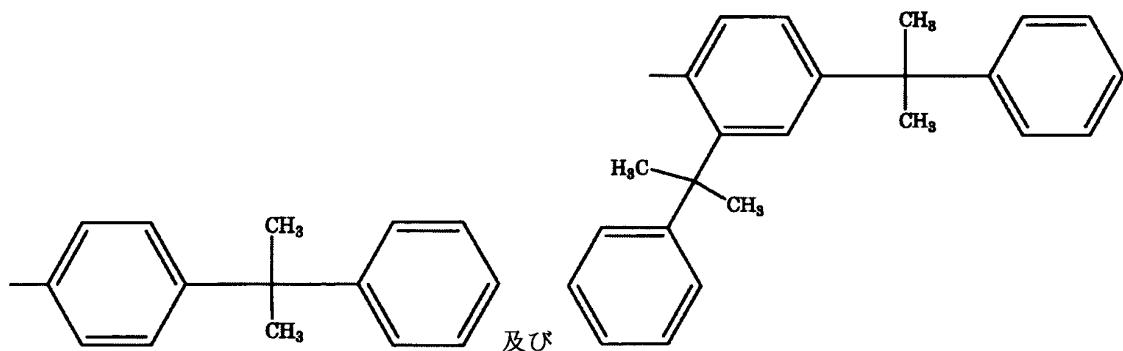
【0072】

R¹基の好ましいタイプは、第三級炭素原子を含む少なくとも1個の分岐アルキル基で置換されたアリール基である。第三級炭素原子を含む分岐アルキル基は、1個又は2個以上のアリール基で置換されていてもよい。R¹基の他の好ましいタイプは、2～30個、好ましくは8～20個の炭素原子を有する、分岐又は直鎖であることができるアルキル基である。好適なR¹基の例としては、ドデシル、テトラデシル、ヘキサデシル、オクタデシル、2,4-ジ-(t-ブチル)-フェニル、

50

【0073】

【化4】



【0074】

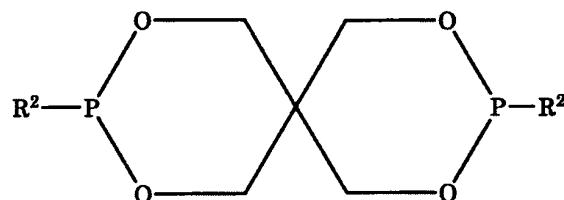
が挙げられる。

好みしいアルキルホスファイトは、ペンタエリトリトールジホスファイト化合物である。これらの材料は、構造

【0075】

【化5】

20



30

【0076】

を有し、ここで、R²は非置換の又は置換された直鎖又は分岐アルキル基、アリール基又は置換アリール基である。

【0077】

好みしいアルキルホスファイトの具体例としては、ビス(2,4-ジクミルフェニル)ペンタエリトリトールジホスファイト、ジステアリルペンタエリトリトールジホスファイト、及びジ(2,4-ジ-(t-ブチル)フェニル)ペンタエリトリトールジホスファイトが挙げられる。これらは、Doverphos (登録商標) S-9228 (Dover Chemical Corporation)、Doverphos (登録商標) S-682 (Dover Chemical Corporation)、及びIrgafos (登録商標) 126 (Ciba Specialty Chemicals)として市販されている。

40

【0078】

熱安定剤として有用なエポキシ化合物は、1分子当たり平均で少なくとも1個、好みくは2個以上のエポキシド基を含む。エポキシ化合物は、好みくはエポキシ基1個当たり2000以下、好みくは1000以下、さらに好みくは500以下の当量を有する。エポキシ化合物の分子量は、好みしい実施形態において、少なくとも1000である。エポキシ化合物は、臭素化されたものであってもよい。様々な市販のエポキシ樹脂が好適である。これらは、例えば、ビスフェノール化合物、例えばビスフェノールAの様々なジグリシジルエーテルなどに基づくものであることができる。それらは、臭素化ビスフェノー

50

ル化合物に基づいたものであることができる。エポキシ化合物は、エポキシノボラック樹脂、又はエポキシクレゾールノボラック樹脂であることができる。エポキシ化合物は、例えば、ポリエーテルジオール又はエポキシ化植物油のジグリシジルエーテル等の、完全に脂肪族の材料であってもよい。本明細書で有用である市販のエポキシ化合物の例としては、F 2 2 0 0 HM 及び F 2 0 0 1 (I C L Industrial Products 製) 、 D E N 4 3 9 (The Dow Chemical Company 製) 、 A r a l d i t e E C N - 1 2 7 3 及び E C N - 1 2 8 0 (Huntsman Advanced Materials Americas, Inc. 製) 、並びに P l a s c h e k 7 7 5 (F e r r o C hemical Co. 製) が挙げられる。

【 0 0 7 9 】

10

他の熱安定剤は、それ自体で、又はアルキルホスファイト及び / 又はエポキシ化合物に加えて、使用することができる。このような材料の例としては、例えば、無機材料、例えばピロリン酸四ナトリウム、ハイドロカルマイト、ハイドロタルサイト及びハイドロタルサイト様粘土など ; 1 0 0 0 以下の分子量を有するポリヒドロキシル化合物、例えば、ペンタエリトリトール、ジペンタエリトリトール、グリセロール、キシリトール、ソルビトールもしくはマンニトール、又はそれらの部分エステル ; 及び親アリル性 (a l l y l o p h i l i c) 及び / 又は親ジエン性 (d i e n e o p h i l i c) であることができる有機錫安定剤が挙げられる。有機錫化合物としては、例えば、アルキル錫チオグリコレート、アルキル錫メルカプトプロピオネート、アルキル錫メルカプチド、アルキル錫マレエート及びアルキル錫 (アルキルマレエート) が挙げられる。ここで、アルキルは、メチル、ブチル及びオクチルから選択される。好適な有機錫化合物は、F e r r o C orporation から市販されているもの (すなわち、 T hermchek (登録商標) 8 3 2 、 T hermchek (登録商標) 8 3 5) 、及び B a e r l o c h e r G m b H から市販されているもの (すなわち、 B a e r o s t a b (登録商標) O M 3 6 、 B a e r o s t a b (登録商標) M 2 5 、 B a e r o s t a b (登録商標) M S O 、 B a e r o s t a b (登録商標) M 6 3 、 B a e r o s t a b (登録商標) O M 7 1 0 S) である。

20

【 0 0 8 0 】

30

好みしい熱安定剤は、 a) アルキルホスファイトと b) エポキシ化植物油の組み合わせであり、必要に応じてさらに c) エポキシクレゾールノボラック樹脂を含む。

【 0 0 8 1 】

熱安定剤 (1 又は 2 以上) は、場合によっては脱揮ポリマーブレンドの剪断粘度を低減し、そしてさらに脱揮押出工程中の摩擦熱の発生を減少させるように、潤滑剤又は可塑剤として機能することができる。エポキシ化植物油などの特定のエポキシドが存在する場合にこの効果は特に見られる。

【 0 0 8 2 】

揮発性化合物の分離後に残る脱揮ポリマーブレンドは、 3 , 0 0 0 p p m 以下の揮発性化合物を含む。脱揮ポリマーブレンドは、 2 , 0 0 0 p p m 以下、又は 1 , 0 0 0 p p m 以下のそれらの化合物を含むことがある。

【 0 0 8 3 】

40

脱揮ポリマーブレンドは、 1 8 0 での溶融剪断粘度が、 1 0 0 s ⁻¹ の剪断速度で 5 0 0 P a · s 以下、 1 0 0 0 s ⁻¹ の剪断速度で 3 0 0 P a · s 以下であることをさらに特徴とする。このポリマーブレンドは、好みしくは、 1 8 0 での溶融剪断粘度が、 1 0 0 s ⁻¹ の剪断速度で 2 0 0 P a · s 以下、 1 0 0 0 s ⁻¹ の剪断速度で 1 0 0 P a · s 以下である。この溶融剪断粘度は、主に、存在してもよい他の材料に加えて、選択された特定の成分 1) 及び成分 2) の材料と、もちろん、それらの成分の比によって決定される。脱揮ポリマーブレンド中に残るいかなる揮発性化合物も、存在するのは少量のため、溶融粘度に及ぼす効果は無視できるほどである傾向がある。

【 0 0 8 4 】

本発明の特定の実施形態において、ハロゲン化反応からの溶媒中の臭素化ブタジエン -

50

スチレンブロックコポリマーの溶液を出発材料として使用される。臭素化ブタジエン - スチレンブロックコポリマーは成分 1) に対応し、溶媒は成分 3) の全部又は一部を形成する。溶液は、20 ~ 95 質量 % 、好ましくは 50 ~ 90 % の溶媒を含むことができる。この溶液は、分子量 25,000 ~ 175,000 (成分 2) のポリスチレン樹脂と、好ましくは、1 又は 2 種以上の熱安定剤とブレンドされる。得られたブレンドを、成分 2 の材料を溶融もしくは軟化させるのに又は溶媒中に成分 2 の材料を溶解させるのに十分な温度まで加熱 (必要に応じて) される。次いで、溶媒の一部を、100 ~ 220 、好ましくは 130 ~ 160 の温度でフラッシュすることによって、ブレンドを部分的に脱揮する。溶媒含有量を、この部分的な脱揮工程において 1 ~ 60 質量 % の範囲内に低減することができる。部分的に脱揮されたブレンドは、次に、脱揮押出機に溶融又は軟化した材料として供給され、そこで、脱揮ポリマーブレンドを生じさせるために前述のように処理される。

【 0085 】

脱揮ポリマーブレンドは、プロセスから回収される。成分 1) の材料が結合した脂肪族に結合したハロゲンを含む最も好ましい場合に、このポリマーブレンドは、本発明の目的上、「バルクポリマー」と呼ばれ、様々な有機ポリマーのための難燃剤として有用である。かかる難燃剤用途において、ポリマーブレンドは、バルクポリマーと組み合わされ、いくつかの有用な物品に加工される。製造工程は、典型的には、バルクポリマーと、本発明から得られたポリマーブレンドとを溶融し成形する溶融加工操作で行われる。溶融加工は、本発明の目的上、バルクポリマーと、脱揮押出工程から得られたポリマーブレンドとの溶融物を生成させ、溶融物を成形し、次にその溶融物を冷却し固化して物品を製造することを含む。様々な溶融加工操作、例えば、押出、射出成形、圧縮成形、キャスティングなどを、任意の特定の場合において必要に応じて使用することができる。最も関心のある溶融加工操作は押出発泡である。

【 0086 】

結果として得られる材料にブレンドの質量に基づいて 0.1 質量 % ~ 25 質量 % の範囲内の臭素含有量を与えるように、本発明から得られたポリマーブレンドの十分な量をバルクポリマーと組み合わせることが好ましい。ブレンド中の好ましい臭素濃度 (溶融脱揮押出プロセスからのポリマーブレンドによって提供される) は 0.25 質量 % ~ 10 質量 % であり、より好ましい量は 0.5 ~ 5 質量 % であり、さらに好ましい量は 1 ~ 3 質量 % である。ブレンドに与えられた臭素含有量を与るために必要とされるポリマーブレンドの量は、もちろん、その臭素含有量に依存する。しかし、一般的に、バルク樹脂 100 質量部当り約 0.25 質量部 (p p h r) 程度の少量のポリマーブレンドを提供することができる。少なくとも 0.5 p p h r 又は少なくとも 1.2 p p h r のポリマーブレンドを提供できる。最大 200 p p h r のポリマーブレンドを使用できるが、より好ましい最大量は 100 p p h r であり、より好ましい最大量は 40 p p h r あり、さらに好ましい最大量は 20 p p h r あるいは 15 p p h r である。

【 0087 】

バルクポリマーは、溶融加工工程において使用するために熱可塑性であるべきである。バルクポリマーは、175,000 を超える、好ましくは 200,000 を超える質量平均分子量 (ポリスチレン標準に対して GPC により測定) を有し、少なくとも 100 から約 325 までの融点又は軟化点を有する。バルクポリマーとして関心のある熱可塑性ポリマーとしては、ビニル芳香族ポリマー (ビニル芳香族ホモポリマー、ビニル芳香族コポリマー、又は 1 種以上のビニル芳香族ホモポリマー及び / 又はビニル芳香族コポリマーのブレンドを包含する) 、並びにその中に脂肪族臭素含有ポリマーが可溶であるか分散可能で主に 25 μ m 未満、10 μ m 未満のサイズのドメインを形成する他の有機ポリマーが挙げられる。スチレンのポリマー及びコポリマーが好ましい。最も好ましいものは、ポリスチレンホモポリマー、並びにスチレンと、エチレン、プロピレン、アクリル酸、無水マレイン酸、及び / 又はアクリロニトリルとのコポリマーである。ポリスチレンホモポリマーが最も好ましい。上記のポリマーの任意の 2 又は 3 種以上のブレンド、又は上記のポリ

10

20

30

40

50

マーの任意の 1 又は 2 種以上と他の樹脂とのブレンドもバルクポリマーとして使用できる。

【 0 0 8 8 】

特に好ましい場合、本発明に従って脱揮され、 a) 共役ジエンとビニル芳香族モノマーのハロゲン化ブロックコポリマー、特にハロゲン化ブタジエン - スチレンブロックコポリマー及び b) ビニル芳香族モノマー、例えばスチレンなどのポリマーを含むポリマーブレンドを、例えばスチレンなどの少なくとも 1 種のビニル芳香族モノマーのポリマーであるバルクポリマーと溶融加工する。

【 0 0 8 9 】

溶融加工操作は、他の添加剤、例えば滑剤、例えばステアリン酸バリウム又はステアリン酸亜鉛、UV 安定剤、顔料、造核剤、可塑剤、FR 相乗剤、IR 遮断剤などを含むことができる。

10

【 0 0 9 0 】

発泡押出は、バルクポリマー、脱揮押出工程から得られたポリマー混合物、発泡剤、アルキルホスファイト及び / 又はエポキシ化合物並びに有用であろう他の添加剤を含む加圧された溶融物を形成することによって行われる。原料を混合して、ポリマーが溶融したら、得られたゲルを、開口部を通じてより低圧のゾーンに入れ、そこで、発泡剤が膨張し、ポリマーが固化してフォームを形成する。押出フォームは、シートの形態をとることができ（最大 1 / 2 インチ（ 12 mm ）の厚さを有する）、厚板又はボードストック（ 1 / 2 インチ（ 12 mm ） ~ 12 インチ（ 30 cm ）又はそれ以上の厚さを有する）、あるいは他の都合の良い形状をとることができる。フォームは、必要に応じて、合体したストラ 20 ンドフォームを形成するために押出すことができる。

20

【 0 0 9 1 】

押出発泡工程における発泡剤は、発熱（化学的）タイプ又は吸熱（物理的）タイプのものであることができる。物理的発泡剤、例えば二酸化炭素、種々の炭化水素、ハイドロフルオロカーボン、水、アルコール類、エーテル類及びヒドロクロロフルオロカーボンなどが特に好適である。

【 0 0 9 2 】

かかる発泡押出工程に従って製造されたボードストックフォームは、屋根及び壁アセンブリの絶縁材の一部として、建築用フォーム絶縁材として有用である。本発明に従って製造された他のフォームは、他の装飾的なビレット（ decorative b illet ）、パイプ絶縁材として使用でき、また、成形コンクリート基礎用途に使用できる。

30

【 0 0 9 3 】

本発明に従って製造された脱揮ポリマーブレンドは、また、発泡ビーズフォーム用の難燃剤としても有用である。かかるフォームは、1 種のモノマー又は複数種のモノマー中に脱揮ポリマーブレンドを溶解させ、モノマー（ 1 又は 2 種以上 ）を懸濁重合させてポリマービーズを形成し、次に、ポリマービーズに発泡剤を注入して膨張可能なポリマービーズを形成し、次に膨張可能なポリマービーズを熱膨張させて発泡製品を形成することにより製造できる。

【 0 0 9 4 】

40

本発明を例示するために以下の例を提供するが、その範囲を限定するものではない。特に断らない限り、全ての部及び百分率は質量を基準とする。

【実施例】

【 0 0 9 5 】

実施例 1 ~ 4

表 1 に記載の配合物 1 ~ 4 を、タンデム脱揮押出ラインにより処理した。このラインは、49 の長さ : 直径比を有し、TEX - 30 二軸スクリュー脱揮押出機に供給する TEX - 65 二軸スクリュー押出機で構成される。第 1 の押出機を使用して各配合物の樹脂成分を溶融し、それらを表 I に示されるように安定化パッケージ及び溶媒と組み合わせた。材料は、第 1 の押出機内で約 145 °C の温度を達成し、その温度で脱揮押出機中に排出

50

された。

【0096】

上記の脱揮押出機は、56の長さ／直径比を有する。それは13個のセクションから構成される。供給口は、第3のセクション内に配置された。バックベントは、最初のセクション内に配置された。フォワードベントは、第6、第9、第12番目のセクションに配置された。ベントのそれぞれを、各ベントで以下のように所定の圧力を維持するように動作得する真空ポンプに接続した：バックベント：0.09 MPa 絶対圧；第1のフォワードベント、0.004 MPa 絶対圧；第2及び第3のフォワードベント：0.003 MPa 絶対圧。スクリューは、各フォワードベントの上流でメルトシールを生じるように設計されたものである。脱揮押出機も第8及び第11番目のセクションに注入口を有する。脱揮10 ポリマーブレンドのための出口は第13セクションの後にある。

【0097】

最初の押出機から脱揮押出機に導入されたポリマー混合物の量は55キロ／時である。スクリュー速度は、下記の表2に示されている。水は、場合によっては注入口のそれぞれから噴射され、その場合、水の量は下記表2に示すとおりである。放出されたポリマーブレンドの温度を測定した。

【0098】

表1は、各配合物の組成を明らかにし、様々な剪断速度での175℃におけるそれらの各々（以下で溶媒）の溶融剪断粘度を示す。

【0099】

【表1】

10

20

30

40

表1

成分	配合物番号			
	1	2	3	4
質量部				
SBSブロックコポリマー ¹	64	48	55.92	41.94
ポリスチレンA ²	16	32	13.98	27.96
シクロヘキサン	19.9	19.9	30	30
熱安定剤 ³	0.1	0.1	0.1	0.1
概算溶融粘度、175°C、Pa·s				
剪断速度69.6s ⁻¹	489	316	489	316
剪断速度695.7s ⁻¹	338	139	338	139

¹Dexco PolymersによりVECTOR（登録商標）6241として販売されているM_wが80,000のスチレンブタジエントリブロックコポリマー。²Eastman Chemicals製のPiccolastic D-125。この材料は約35,000～40,000のM_wを有する。³Dover Chemical CorporationによりDoverphos S-9228として販売されているアルキルホスファイトとBASFによりIrganox 1010として販売されているヒンダードフェノールとの質量比50／50混合物。

【0100】

表1の剪断速度データは、配合物1～4の各々が、100s⁻¹の剪断速度で500Pa·s以下、1000s⁻¹の剪断速度で300Pa·s以下の180℃での溶融剪断粘度を有するポリマーブレンドを提供し、温度の上昇及び剪断速度の増加の両方の場合に溶融剪断粘度が減少することを示している。

【0101】

配合物1～4は、上述したように、タンデム押出機システムにより別々に処理した。例番号は、配合物の番号に対応する。同じ配合物を複数回使用した場合、試行をアルファベ

40

50

ットの添え字（A、Bなど）によって区別した。スクリュー速度、剥離剤として注入された水の量、脱揮押出機からの測定された放出温度、及び押出物のシクロヘキサン含有量は、表2に報告するとおりである。

【0102】

【表2】

表2

例番号	スクリュー速度 (rpm)	水の注入、 pph	放出温度、 °C	残留シクロヘキサン、 ppm
1A	290	0	211	658
1B	290	1	206	690
1C	370	1	215	9
2A	290	0	199	866
2B	290	1	192	719
3A	290	0	211	840
3B	290	1	206	705
4	290	0	197	1138

【0103】

表2のデータは、本発明によると、揮発性化合物を効果的に除去しつつ、高い運転速度及び高いスクリュー速度で低い放出温度が得られることを示す。剥離剤の使用は、放出温度と残留溶媒レベルを低下させることが分かる。

【0104】

実施例5～10

表3に記載の配合物5～10を、前の例で説明したように、タンデム脱揮押出ラインにより処理した。例番号は、配合物番号に対応する。同じ配合物を複数回使用した場合、試行をアルファベットの添え字（A、Bなど）によって区別した。条件及び結果を表4に示す。

【0105】

10

20

30

【表3】

表3

成分	配合物番号					
	5	6	7	8	9	10
質量部						
臭素化SBSブロックコポリマー ¹	31.5	31.5	31.5	31.5	31.5	31.5
ポリスチレンA ²	0	0	0	0	0	7
ポリスチレンB ³	28	28	28	28	28	21
シクロヘキサン	30	30	30	0	0	30
ジブロモメタン	0	0	0	30	30	0
エポキシ化クレゾール ノボラック樹脂	5.25	2.63	0	5.25	2.63	5.25
アルキルホスファイト ⁴	2.63	2.63	2.63	2.63	2.63	2.63
エポキシ化大豆油	2.63	5.25	7.88	2.63	5.25	2.63
剪断粘度、180°C、Pa·s						
~80-90s ⁻¹	487	418	341	475	381	307
~850-950s ⁻¹	141	114	92	125	107	97

¹ChemturaによりChemtura SR8928Pとして販売されている臭素化スチレン-ブタジエンブロックコポリマー。²Eastman Chemicals製のPiccolastic D-125。³Styron LLCによりPS640樹脂として販売されている約140,000のM_wを有するポリスチレン。⁴Doverphos（登録商標）S-9228。

【0106】

表3の剪断速度データは、配合物1及び2の各々が、100s⁻¹の剪断速度で500Pa·s以下、1000s⁻¹の剪断速度で300Pa·s以下の180での溶融剪断粘度を有するポリマーブレンドを提供し、温度の上昇及び剪断速度の増加の場合に溶融剪断粘度が減少することを示している。例7において、多量のエポキシ化大豆油の存在は、高い剪断速度で、剪断粘度をかなり減少させ、エポキシ化クレゾールノボラック樹脂の不在下でも優れた熱安定化を提供することが分かる。

【0107】

10

20

30

【表4】

表4

例番号	スクリュー速度 (rpm)	P_s (kW) ¹	SEI (J/g) ¹	水の注入、 第1ポート (kg/hr)	水の注入、 第2ポート (kg/hr)	放出温度、 °C	残留溶媒、 ppm
5A	350	4.7	308	0	0	220	728
5B	350	ND*	ND	0.53	0.62	214	179
5C	190	2.9	190	0.51	0.63	197	1246
6A	350	ND	ND	0	0	211	824
6B	350	ND	ND	0.52	0.67	207	553
6C	190	2.3	151	0.53	0.66	188	2623
7A	350	ND	ND	0	0	207	750
7B	350	ND	ND	0.56	0.61	197	607
8	350	5.0	327	0.54	0.62	211	1246
9A	350	4.2	275	0	0	212	3044
9B	350	4.7	308	0.52	0.64	211	849
9C	190	4.4	288	0.52	0.64	190	2429

¹Psは、 P_m （上記式 I に従う） $\times 0.9$ として計算されるスクリューへの比エネルギー投入量である。SEIは、 $(3600s/hr \times P_s) / 55kg/hr$ として計算される比エネルギー投入量である。

* NDは求めなかつことを指す。

【0108】

表4のデータは、揮発性化合物を効果的に除去しつつ、高い運転速度及び高いスクリュー速度で低い放出温度が得られることを示す。剥離剤の使用は、放出温度と残留溶媒レベルを低下させることが分かる。スクリュー速度が高いほど（SEIが高いほど）、より低い残留溶媒含有量（同等の条件下で）をもたらすことが分かる。これはおそらくポリマー表面の良好な更新による。

本発明に関連する発明の実施態様の一部を以下に示す。

[態様1]

a) 成分1)：重合性炭素-炭素不飽和、少なくとも10質量%の脂肪族に結合したハロゲン、又はそれらの両方を含む少なくとも1種の第1の熱可塑性ポリマー；

成分2)：少なくとも1種の第2の熱可塑性有機ポリマー、当該少なくとも1種の第2の熱可塑性有機ポリマーは、成分1)と、存在するそれらの相対量で混和性であり、ここで、当該第2の有機ポリマーは、重合性炭素-炭素不飽和を実質的に含まず、5質量%未満のハロゲンを含み、ポリスチレン標準に対してGPCにより測定した場合に約25,000~約175,000の質量平均分子量を有する；及び

成分3)：ポリマー混合物の全質量を基準にして1~60質量%の少なくとも1種の揮発性化合物；

を含む熱可塑化ポリマー混合物を、上記少なくとも1種の揮発性化合物の沸点を超える温度で脱揮押出機に供給する工程；

b) 脱揮押出機内の熱可塑化ポリマー混合物を、3,000ppm以下の揮発性化合物を含む脱揮された熱可塑化ポリマーブレンドと、上記の少なくとも1種の揮発性化合物を含む別個の蒸気相とに分離する工程；及び

c) 脱揮押出機バレルにおける少なくとも1個のベントを通じて蒸気相を放出し、当該ベントの下流にある出口を通じて脱揮されたポリマーブレンドを脱揮押出機から放出する工程；

を含み、ここで、

A) 押出機の出口から放出された脱揮されたポリマーブレンドは、細管レオメトリーにより測定した場合に、180での溶融剪断粘度が、 $100s^{-1}$ の剪断速度で500P

10

20

30

40

50

a · s 以下、及び 1000 s^{-1} の剪断速度で $300 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下であり、

B) 工程 a)、b) 及び c) の間に、ポリマー混合物及び脱揮されたポリマーブレンドは、第 1 の熱可塑性ポリマーのガラス転移温度よりも 100° 高い温度以下の温度に維持される、溶融脱揮押出方法。

[態様 2]

脱揮押出機が、少なくとも 1 つの内部回転スクリューを含む押出機バレル、ポリマー混合物を押出機バレルに導入するための入口、前記入口の下流にある押出機バレルから気体を除去するための少なくとも 2 個のベント、及び脱揮されたポリマーブレンドの放出のための押出機バレルの一端に位置する出口を含む、上記態様 1 に記載の方法。

[態様 3]

剥離剤が前記ベントのうちの少なくとも 1 つの上流で脱揮押出機のバレルに導入され、剥離剤が前記ベントのうちの少なくとも 1 つを通じて脱揮押出機から除去される、上記態様 2 に記載の方法。

[態様 4]

前記剥離剤が、水、空気、窒素、アルゴン又は二酸化炭素である、上記態様 3 に記載の方法。

[態様 5]

前記内部回転スクリューが、少なくとも 1 つのベントの上流に配置された 1 又は 2 つ以上の逆転要素を含む、上記態様 2 ~ 4 のいずれか一つに記載の方法。

[態様 6]

少なくとも 1 つのベントの上流側でメルトシールを生成させ、各メルトシールにおける圧力が約 1.0 MPa 以下である、上記態様 5 に記載の方法。

[態様 7]

比エネルギー投入量が、脱揮押出機に供給された熱可塑化ポリマー混合物 1 グラム当たり $200 \sim 400$ ジュールである、上記態様 2 ~ 6 のいずれか一つに記載の方法。

[態様 8]

成分 1) が、脂肪族に結合したハロゲンを少なくとも 25 質量 % 含む熱可塑性ポリマーを含む、上記態様 1 ~ 7 のいずれか一つに記載の方法。

[態様 9]

成分 1) が共役ジエンの臭素化ポリマー又はコポリマーである、上記態様 8 に記載の方法。

[態様 10]

成分 1) が臭素化スチレン / ブタジエンブロックコポリマーである、上記態様 9 に記載の方法。

[態様 11]

成分 2) が $80 \sim 180^{\circ}$ のガラス転移温度を有する、上記態様 1 ~ 10 のいずれか一つに記載の方法。

[態様 12]

成分 2) 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、上記態様 11 に記載の方法。

[態様 13]

成分 2) がスチレンのホモポリマーである、上記態様 12 に記載の方法。

[態様 14]

前記熱可塑化ポリマー混合物が、さらに、少なくとも 1 種の熱安定剤を含む、上記態様 1 ~ 13 のいずれか一つに記載の方法。

[態様 15]

前記熱安定剤が、少なくとも 1 種のアルキルホスファイト、少なくとも 1 種のエポキシ化合物、又は少なくとも 1 種のアルキルホスファイトと少なくとも 1 種のエポキシ化合物を含む、上記態様 14 に記載の方法。

[態様 16]

10

20

30

40

50

前記熱安定剤が、a)アルキルホスファイトとb)エポキシ化植物油との組み合わせ、又はa)アルキルホスファイトとb)エポキシ化植物油とc)エポキシクレゾールノボラック樹脂との組み合わせである、上記態様15に記載の方法。

[態様17]

成分1)と、成分3)の少なくとも一部が、臭素化反応からの溶媒中の臭素化ブタジエン-スチレンブロックコポリマーの溶液である、上記態様1~16のいずれか一つに記載の方法。

[態様18]

押出機から得られた脱揮されたポリマーブレンドが固化される、上記態様1~17のいずれか一つに記載の方法。

10

[態様19]

固化したポリマーブレンドがバルクポリマーと組み合わされ、溶融加工される、上記態様18に記載の方法。

[態様20]

溶融加工が発泡押出プロセスである、上記態様19に記載の方法。

[態様21]

前記バルクポリマーが少なくとも200,000の分子量を有する、上記態様18又は19に記載の方法。

20

[態様22]

前記バルクポリマーが、スチレンのホモポリマーであるか、あるいはスチレンとエチレン、プロピレン、アクリル酸、無水マレイン酸、アクリロニトリル又はそれらのうちの任意の2種以上の混合物とのコポリマーである、上記態様21に記載の方法。

[態様23]

前記バルクポリマーを、1種のモノマー又は複数種のモノマー中に溶解させ、前記1種のモノマー又は複数種のモノマーを懸濁重合してポリマービーズを形成し、当該ポリマービーズに発泡剤を注入して膨張可能なポリマービーズを形成し、当該膨張可能なポリマービーズを熱膨張させて発泡製品を形成する、上記態様18に記載の方法。

フロントページの続き

(74)代理人 100128495

弁理士 出野 知

(74)代理人 100173107

弁理士 胡田 尚則

(72)発明者 キム ウン キュ

アメリカ合衆国, ミシガン 48640, ミッドランド, メドウ レーン 200

(72)発明者 ダニエル エー. ピュードイン

アメリカ合衆国, ミシガン 48640, ミッドランド, ロイス アベニュー 3105

(72)発明者 マーク エー. バーガー

アメリカ合衆国, ミシガン 48640, ミッドランド, スタージョン クリーク パークウェイ
5401

審査官 山本 雄一

(56)参考文献 特表平08-512081 (JP, A)

特開平10-235643 (JP, A)

特開平09-011231 (JP, A)

特開昭63-077904 (JP, A)

米国特許出願公開第2008/0015313 (US, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B29C 47/00 - 47/96

B29B 7/84