

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5485892号  
(P5485892)

(45) 発行日 平成26年5月7日 (2014.5.7)

(24) 登録日 平成26年2月28日 (2014.2.28)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 J 9/04 (2006.01)

C O 8 J 9/04 1 O 3

C O 8 K 5/32 (2006.01)

C O 8 J 9/04 C E T

C O 8 L 25/06 (2006.01)

C O 8 K 5/32

C O 8 K 5/02 (2006.01)

C O 8 L 25/06

C O 8 K 5/14 (2006.01)

C O 8 K 5/02

請求項の数 22 (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2010-524302 (P2010-524302)  
 (86) (22) 出願日 平成20年9月12日 (2008.9.12)  
 (65) 公表番号 特表2010-539255 (P2010-539255A)  
 (43) 公表日 平成22年12月16日 (2010.12.16)  
 (86) 国際出願番号 PCT/AT2008/000326  
 (87) 国際公開番号 W02009/033200  
 (87) 国際公開日 平成21年3月19日 (2009.3.19)  
 審査請求日 平成23年8月3日 (2011.8.3)  
 (31) 優先権主張番号 A1447/2007  
 (32) 優先日 平成19年9月14日 (2007.9.14)  
 (33) 優先権主張国 オーストリア (AT)

(73) 特許権者 510070131  
 サンポール クンストstoff ゲゼルシ  
 ャフト・ミット・ベシュレンクテル・ハフ  
 ツング  
 SUNPOR KUNSTSTOFF G  
 E S. M. B. H.  
 オーストリア共和国 3105 セイント  
 ペルテンーラドルベルグ ティロレル  
 ストラッセ 14  
 (74) 代理人 100090918  
 弁理士 泉名 謙治  
 (74) 代理人 100082887  
 弁理士 小川 利春  
 (74) 代理人 100072774  
 弁理士 山本 量三

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 発泡ポリスチレンの製造方法及びその使用

(57) 【特許請求の範囲】

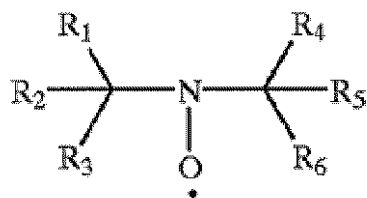
【請求項 1】

既に重合状態にあるポリスチレン又は溶融ポリスチレンから出発する、発泡ポリスチレン (EPS) 又は押出ポリスチレンフォーム (XPS) の製造方法であって、これらは少なくとも1種の発泡剤、及び/又は少なくとも1種の難燃若しくは耐火剤、及び難燃助剤として少なくとも1種の熱的ラジカル生成体である有機ペルオキシドを、最初からかつ/又は製造プロセス中に添加して含有し、以下を特徴とする製造方法。

- 製造プロセスの一部である加熱時に発生する鎖分解に起因する分子量低下の程度を抑制するために、

- 一般式 (1) の有機ニトロキシラジカルの群から選ばれる少なくとも1種の安定なフリーラジカル

【化 1】



(1).

[ 式中、

$R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、及び $R_6$ は、同一又は異種の、直鎖又は分岐の、置換されていてもよいアルキル基であり；

あるいは、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_5$ 、及び $R_6$ は前記と同義であるが、 $R_1$ 及び $R_4$ は互いに鎖を形成して閉環しており、該鎖は $(-CH_2-)$  単位からなるか、又は $(-CH_2-)$  単位と酸素原子かつ／又は窒素原子との組み合わせからなり、該鎖はさらなる飽和、不飽和、又は芳香族の環に結合していてもよく、該さらなる環状有機（脂肪族）かつ／又は芳香族構造は置換されていてもよいが、又は鎖自身が少なくとも1種の任意の置換基を有している]、

あるいは一般式（1）のニトロキシラジカルを含むか構成する少なくとも1種の化合物  
、  
を前記ポリスチレンかつ／又はその熔融ポリスチレンに添加する。

【請求項2】

一般式（1）の有機ニトロキシラジカルの群から選ばれる少なくとも1種の安定なフリーラジカル

[ 式中、

$R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、及び $R_6$ は、同一又は異種の、直鎖又は分岐の、置換されていてもよいアルキル基であり；

あるいは、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_5$ 、及び $R_6$ は前記と同義であるが、 $R_1$ 及び $R_4$ は互いに鎖を形成して閉環しており、該鎖は $(-CH_2-)$  の3又は4単位からなるか、又は $(-CH_2-)$  単位と酸素原子かつ／又は窒素原子との組み合わせからなり、該鎖はさらなる飽和、不飽和、又は芳香族の環に結合していてもよく、該さらなる環状有機（脂肪族）かつ／又は芳香族構造は置換されていてもよいが、又は鎖自身が少なくとも1種の任意の置換基を有している]、

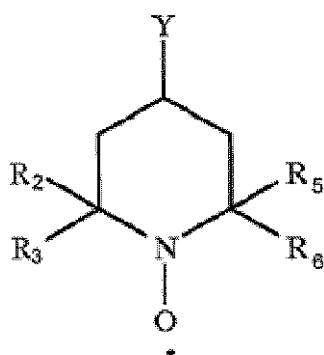
あるいは一般式（1）のニトロキシラジカルを含むか構成する少なくとも1種の化合物  
、

を前記ポリスチレンかつ／又はその熔融ポリスチレンに添加することを特徴とする、  
請求項1に記載の製造方法。

【請求項3】

一般式（2）に該当するニトロキシラジカル 30

【化2】



(2)

[ 式中、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_5$ 、及び $R_6$ は請求項1と同義であり、 $Y$ は任意の置換基である ]、

を使用することを特徴とする請求項1又は2に記載の製造方法。

【請求項4】

一般式（2）に該当するニトロキシラジカル

[ 式中、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_5$ 、及び $R_6$ はメチル基であり、 $Y$ は任意の置換基である ]、  
を使用す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。

【請求項5】

一般式(1)かつ/又は(2)のニトロキシラジカルを、いずれの場合もポリスチレンの質量に対して、0.01～10重量%、特に0.02～2重量%の分量で使用す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】

溶融ポリスチレンが、0.01～10重量%、特に0.02～2重量%の、少なくとも1種の一般式(1)のニトロキシラジカルを最初から含有する、かつ/又は、同量の該ニトロキシラジカルを該溶融ポリスチレンに添加又は混合す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。

【請求項7】

溶融ポリスチレンが難燃剤を、好ましくは0.1～10重量%の分量で、含有することを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の製造方法。

10

【請求項8】

ハロゲン含有量が好ましくは50重量%以上の、ハロゲン化有機化合物を、溶融ポリスチレンに難燃剤として使用することを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載の製造方法。

【請求項9】

ハロゲンを含まない難燃剤を、溶融ポリスチレンに難燃剤として使用することを特徴とする請求項1～8のいずれかに記載の製造方法。

【請求項10】

少なくとも1種の熱的ラジカル生成体を難燃助剤として溶融ポリスチレンに使用することを特徴とする請求項1～9のいずれかに記載の製造方法。

20

【請求項11】

ジクミルペルオキシド又はジ(-2-(t-ブチルペルオキシ)プロピ-2-イル)ベンゼン、を熱的ラジカル生成体として使用す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】

赤外線減衰又は熱減衰特性を増大させる材料を溶融ポリスチレンに混合す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】

物理的発泡剤を溶融ポリスチレンに添加するか、あるいは、この型の発泡剤をあらかじめ添加したポリスチレン又は溶融ポリスチレンを使用する、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。

30

【請求項14】

気体又は液体の炭化水素を発泡剤として溶融ポリスチレンに添加するか、あるいは、この型の発泡剤をあらかじめ添加したポリスチレン又は溶融ポリスチレンを使用する、ことを特徴とする請求項1～13のいずれかに記載の製造方法。

【請求項15】

ハロゲン化炭化水素又は部分的にハロゲン化された炭化水素を発泡剤として溶融ポリスチレンに添加するか、あるいは、この型の発泡剤をあらかじめ添加したポリスチレン又は溶融ポリスチレンを使用する、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。

40

【請求項16】

化学的発泡剤、あるいは、熱的に又は放射線誘発により揮発性成分を排除する発泡剤を、ポリスチレン又は溶融ポリスチレンに添加することを特徴とする請求項1～15のいずれかに記載の製造方法。

【請求項17】

有機かつ/又は無機充填剤を、ポリスチレン又は溶融ポリスチレンに添加することを特徴とする請求項1～16のいずれかに記載の製造方法。

【請求項18】

溶融ポリスチレンを130～250の範囲の操作温度(mass temperature)に至らせ

50

ることを特徴とする請求項 1 ~ 17 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 19】

一般式 (1) 又は (2) のニトロキシラジカルの溶融ポリスチレンにおける均一分布を、押出機あるいは静止混合機で行うことを特徴とする請求項 1 ~ 18 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 20】

難燃剤と一般式 (1) 又は (2) のニトロキシラジカルとを含む添加剤が添加された発泡ポリスチレン (EPS) から粒子を製造する際、該造粒は水中造粒を経て行うことを特徴とする請求項 1 ~ 19 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 21】

5 ~ 80 kg / m<sup>3</sup> の密度を有する、ポリスチレンフォーム粒子ならびに物品又は物体を製造するための、請求項 1 ~ 20 のいずれかの製造方法により製造された、発泡ポリスチレン (EPS) の使用。

【請求項 22】

10 ~ 120 kg / m<sup>3</sup> の密度を有する物品又は物体を製造するための、請求項 1 ~ 20 のいずれかの製造方法により製造された、押出ポリスチレンフォーム (XPS) の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、微細なセル構造及び低密度の堅い発泡材料に加工可能な発泡ポリスチレン (EPS)、押出ポリスチレンフォーム (XPS)、そして特にその新規な製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

発泡ポリスチレンの製造方法はいくつか公知である。懸濁重合プロセスにおいて、スチレンの重合及び発泡剤を用いたガス利用 (gassing) を経て、発泡ポリスチレンを製造し得る。

発泡可能 (expandable) もしくは発泡した (expanded) ポリスチレンはまた、溶融ポリマー (polymer melts) を押出し、該溶融ポリマーに発泡剤を混合し、次いでこれをダイプレート (die plate) を通して押出すという機械的加工プロセスにより、押出 EPS 粒子とすることもでき、あるいは、ノズルの下流で直接発泡させて発泡板とすることも可能である。

【0003】

また、静止混合要素 (Static mixing elements) を用いて発泡ポリスチレンを生成させる方法も知られている (特許文献 1)。

上述の機械的加工プロセスにおいて、溶融及び押出しの間に存在する高温及び強い機械的な力が、常にポリマー鎖 (polymer chains) の分解を引き起こす。発泡ポリスチレンの分子量は、概して、最初に使用されたポリマーの分子量より、およそ 10,000 ~ 15,000 g / mol 小さい。酸化防止剤や安定剤の添加により、この分解を抑制できることは現在公知である。

【0004】

例えば、特許文献 2 には、立体障害性フェノール (sterically hindered phenol) 及びトリス (置換フェノール) ホスファイトが安定化のために添加されたポリスチレン化合物を押出す方法が記載されている。この方法は、非難燃性の結晶ポリマーや懸濁重合によるポリスチレンの押出しには有効であることが判っている。

【0005】

しかしながら、例えば特許文献 3 に記載されているように、普通、主としてハロゲン化難燃剤を補助するために、ジクミル (dicumyl) や過酸化物などの熱的ラジカル生成体 (thermal radical former) が 1 種又はそれ以上、難燃助剤として難燃性ポリスチレンに添

10

20

30

40

50

加される。ジクミルペルオキシド、ジ-*t*-ブチルペルオキシド、*t*-ブチルヒドロペルオキシド等の、140～300の温度における半減期の短い熱的ラジカル生成体が、この場合、特に適している。

#### 【0006】

しかし、過酸化化物や熱的ラジカル生成体から生成されたラジカルは特に、高温とせん断応力 (shear stress) の相互作用による、ポリマー鎖の著しい分解を加工処理中に引き起こす。このため、本格的な難燃剤に加えて、熱的ラジカル生成体を助剤として含有する難燃性ポリスチレンは、激しく分解する。

この分解は、安定剤や酸化防止剤の添加量を増やすことにより低減できるが、その場合、生成したラジカルは、それらに含有されているフリーラジカル捕捉剤 (free-radical scavengers) によって不可逆的にその系から除去され、それではもはや、難燃助剤としては役に立たない。かかる損失は、難燃剤の添加量を増量することで補わなければならない。

10

#### 【0007】

しかし、もし助剤を完全に省いてしまうと、標準難燃試験の要件を満たすためには、難燃剤を10倍までの濃度で使用する必要がある。

特許文献4は難燃性発泡ポリスチレンの製造方法に関するものであるが、これによれば、溶融ポリマーにおける過酸化物の滞留時間をできる限り短く、特に15分未満とすることにより、鎖の分解を最小限に抑えようとする試みがなされた方法が記載されている。これは、例えば、助剤を溶融ポリマーとともに押出機の長さ全体にわたって運搬するのではなく、押出機の最終ゾーンの一つにおいてのみ、ポンプや側面押出機 (lateral extruder) 等を経て助剤を添加することによって、達成できる。

20

#### 【0008】

しかしながら、このプロセスは高額な設備費を必要とし、難燃助剤が最終的に溶融ポリスチレン中に不均一に取り込まれるリスクを含んでいる。それにもかかわらず、生成したラジカルによる分解を、フリーラジカル捕捉剤により低減させなければならない。

さらに不利なことは、難燃性のポリマー再生粉碎材料 (polymer regrind) や、発泡ポリスチレン特に難燃性発泡ポリスチレン等の、既に過酸化物を含有する原料 (例えば懸濁重合による境界部分 (boundary fractions) など) は、極めて激しい鎖分解を引き起こすため、これらを原料として使用できない。

30

#### 【先行技術文献】

#### 【特許文献】

#### 【0009】

【特許文献1】欧州特許第0668139号明細書

【特許文献2】独国特許出願公開第2812350A1号明細書

【特許文献3】欧州公告特許第0374812B1号明細書

【特許文献4】国際特許出願公開2006/007995A1号明細書

【特許文献5】米国特許第4,581,429号明細書

【特許文献6】独国特許出願公開第19939031A1号明細書

【特許文献7】独国特許出願公開第19633996A1号明細書

40

【特許文献8】独国特許出願公開第102004034516A1号明細書

【特許文献9】日本特許出願公開第1165534号明細書

【特許文献10】旧ソビエト連邦特許出願公開第1558888A1号明細書

#### 【発明の概要】

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0010】

よって本発明の目的は、難燃助剤として熱的ラジカル生成体を1種又はそれ以上含有する、発泡可能もしくは発泡した難燃性のポリスチレンを効率的かつ穏やかに製造するプロセスであって、鎖の分解に起因する分子量の低下がごくわずかで、かつ難燃助剤が当該系から不可逆的に除去されることがないプロセス、を見出すことであった。

50

驚いたことに該目的は、一般式(1)のニトロキシラジカル(ニトロキシド)の群から選ばれる少なくとも1種の安定なフリーラジカルを使用することにより達成できた。

【0011】

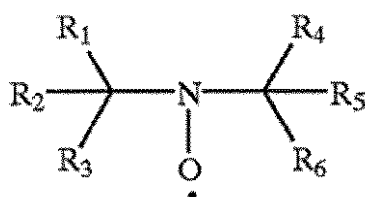
したがって本発明の要旨は、既に重合状態にあるポリスチレン又は溶融ポリスチレンから出発する、発泡ポリスチレン(EPS)又は押出ポリスチレンフォーム(XPS)の新規な製造方法であって、これらは少なくとも1種の発泡剤、及び又は少なくとも1種の難燃若しくは耐火剤、及び難燃助剤として少なくとも1種の熱的ラジカル生成体である有機ペルオキシドを、最初からかつ/又は製造プロセス中に添加して含有し、以下を特徴とする製造方法である。

- 製造プロセスの一部である加熱時に発生する鎖分解に起因する分子量低下の程度を抑制するために、

- 一般式(1)の有機ニトロキシ(nitroxyl)ラジカルの群から選ばれる少なくとも1種の安定なフリーラジカル

【0012】

【化1】



(1),

[式中、

$R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、及び $R_6$ は、同一又は異種の、直鎖又は分岐の、置換されていてもよいアルキル基であり；

あるいは $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_5$ 、及び $R_6$ は前記と同義であるが、 $R_1$ 及び $R_4$ は互いに鎖を形成して閉環しており、該鎖は(-CH<sub>2</sub>-)単位からなるか、あるいは(-CH<sub>2</sub>-)単位と酸素原子かつ/又は窒素原子との組み合わせからなり、該鎖はさらなる飽和、不飽和、又は芳香族の環に結合していてもよく、該さらなる環状有機脂肪族かつ/又は芳香族構造は置換されていてもよい、あるいは鎖自身が少なくとも1種の任意の置換基を有している]、

あるいは一般式(1)のようなニトロキシラジカルを含むか構成する少なくとも1種の化合物、

を前記ポリスチレンかつ/又はその溶融ポリスチレンに添加する。

【0013】

この新規な方法の好ましい態様は請求項2に明記されている。

特に好ましいのは、請求項3に明記されているように、一般式(2)のニトロキシラジカルの使用である。

$R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ がメチル基である、この型の特に好ましい代表例は、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-N-オキシル(TEMPO)(Yは水素原子)や4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-n-オキシル(HTEMPO)(Yはヒドロキシル基)である。

ニトロキシラジカルの公知の使用例は特許文献5に見出せる。本文献は、アルコキシアミン、すなわちニトロキシラジカルの重合開始剤との化合物、はスチレンモノマーのラジカル重合の調整に使用できることを記載している。ラジカル開始剤(radical starter)によって開始されたフリーラジカル重合は、ラジカル中間体の安定性が低いために非常に速く進む。鎖の分解及び移動反応はまた、生成するポリマー鎖のモル質量分布の幅広化を引き起こす。モノマーに前述の物質群の代表的なものを添加することにより、重合の進行段階を調整し、それにより、できる限り最も均一な分子量分布を得ることが可能となる。

## 【 0 0 1 4 】

しかし、本特許明細書は、ニトロキシラジカルあるいはその化合物を用いたポリスチレンの安定化を、さらに後のプロセス段階まで遅らせる可能性には言及していない。

さらに、現在知られている従来技術について以下のことが明言できる：

特許文献 6 は、ニトロキシラジカルと、モノマーからのポリマー形成に対するこれらの使用に関するものである。該引用文献において、これらの化合物はラジカル重合の調整のために使用され、短時間で高収率を導くように意図されている。

該特許文献 6 によるニトロキシラジカルは、本発明のそれとは全く異なる目的を達成するために使用されている：該特許文献 6 によれば、ニトロキシラジカルは、モノマーからのポリマー鎖合成あるいは合成を加速するために使用されている。

10

## 【 0 0 1 5 】

しかしながら、本発明においては、従来技術である特許文献 6 の目的及び目標とは正反対に - ニトロキシラジカルは、相当な長さのポリマー鎖を持って既に形成された、重合済み、すなわち完全に重合したポリマーに対して、ポリマー鎖の急速な分解、すなわち、例えば押出機におけるような、圧力下及び昇温下で行われるその後のプロセス中に生じる昇温のポリマーへの影響に起因するポリマー鎖長の急速な減少、を有効に阻止するために添加される。

よって、引用した特許文献 6 は、重合済みのポリマーあるいはその溶融物における鎖分解の防止又は低減を目的としたニトロキシラジカルの使用を規定している本発明の方法とは、全く関連性を有しない。

20

## 【 0 0 1 6 】

同様に、特許文献 7 の主題は、モノマーからのポリマー形成における、これらのニトロキシラジカルモノマーへの添加である。

したがって、該特許文献 7 はやはり、本発明とは全く関連性を有しない。

特許文献 8 の主題は、発泡剤と難燃剤を含有する溶融ポリスチレンをダイプレートを通して押出し、次いで水中造粒を行う、難燃性発泡ポリスチレン (EPS) の製造方法であり、該特許文献 8 が達成しようとする、ポリマーが溶融状態である時間の短縮化が、鎖分解の低減に寄与する可能性はある。

該特許文献 8 は、ニトロキシラジカル添加について言及しておらず、難燃助剤としてのジクミル及びジクミルペルオキシドの添加についてのみ言及している。したがって該特許文献 8 は、本発明とは全く関連性を有しない。

30

## 【 0 0 1 7 】

特許文献 9 によると、例えば、昇温下で蒸留されるスチレンモノマーに対する重合禁止剤として、ニトロキシラジカルが使用される。

本発明の目的は、モノマーの重合を阻止することにあるのではなく、重合済みポリマーが昇温下で加工される際に起こる、該重合済みポリマーの鎖長のあまりにも急速な短縮化を阻止することにある。よって、この特許文献 9 もまた、本発明と関連しているとみなすことはできない。

最後に、特許文献 10 も同様に、そこで述べているモノマーに添加されるニトロキシ化合物の作用を、重合禁止剤としてのみ記述しており、よって、特許文献 10 も本発明とは関連していない。

40

## 【 発明を実施するための形態 】

## 【 0 0 1 8 】

ポリスチレンの製造において、発泡剤は溶融ポリマーに混合されているか、あるいは、懸濁重合を経て得られたポリスチレンを原料として使用する場合には発泡剤は原料にあらかじめ混合されており、発泡剤をさらに添加して任意に増量することができる。

本発明に関して「ポリスチレン」とは、特にポリスチレン、また、アルファ - メチルスチレン、アクリロニトリル、無水マレイン酸、ブタジエン、ジビニルベンゼンなどの他の化合物とスチレンの混合ポリマーあるいは共重合体、を指す。慣習的な分子量 (the customary molecular weights) を有する全てのポリマーを使用してよい。

50

## 【 0 0 1 9 】

製造プロセスは、溶融ポリマーの製造、一連の混合、加熱又は冷却、押出し、そして最後に造粒かつ／又は発泡、の工程を含む。

これらの加工工程は、長い間プラスチック加工産業における最新技術の一部であり続けており、公知の設備やその組み合わせによって実施することができる。

## 【 0 0 2 0 】

押出機や静止混合機（スタティックミキサー（static mixer））はこれに最適であり、造粒が後に続く。造粒工程は、加圧下における水中造粒、回転ブレード（rotating blades）による造粒及び冷媒による冷却、あるいは分散造粒（dispersion granulation）、の工程を含んでよい。

10

## 【 0 0 2 1 】

発泡剤は、炭化水素ガスや、昇温時に気体となり、それぞれのポリマーの軟化点より低い沸点を有している炭化水素（ハロゲン化あるいは部分的にハロゲン化された炭化水素を含む）、などの物理的発泡剤であってもよい。かかる化合物の典型例としては、プロパン、ブタン、ペンタン、そしてヘキサンが挙げられる。水、窒素、又はCO<sub>2</sub>もまた発泡剤として使用してもよい。化学的発泡剤や、揮発性成分を - 熱的に、又は放射線誘発により - 放出する発泡剤を用いてもよい。

## 【 0 0 2 2 】

適切な難燃剤としては、臭素含有量が50重量%を超えるハロゲン化有機化合物が特に挙げられる。これらの公知の例としては、ヘキサブロモシクロドデカンや、ペンタブロモモノクロロシクロヘキサンがある。その他すべてのハロゲン化難燃剤や、ハロゲンを含まない難燃剤も使用してよい。これらの物質の適当な例としては、赤リン；DOP（9,10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン10-オキシド）などの有機リン化合物；有機／無機の窒素化合物（ポリリン酸アンモニウムなど）；水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、水ガラス（water glass）、膨張性黒鉛（expanding graphite）などの無機物；が挙げられる。

20

難燃剤の使用量としては、習慣的に0.1～35重量%である。これらの難燃剤は前述の難燃助剤とどのような組み合わせでも使用できる。

## 【 0 0 2 3 】

さらに、紫外線安定剤、軟化剤、顔料、染料、有機／無機の充填剤、酸化防止剤、かつ／又は酸捕捉剤（acid scavengers）など、慣習的に使用されるあらゆる助剤（adjuvant）を、いかなる量でも溶融ポリマー中に使用してよい。グラファイト、カーボンブラック、金属酸化物、非金属酸化物、あるいはアルミニウム粉末などの熱伝導性（athermanous）粒子の添加により、発泡製品の熱伝導率を改善できる。

30

## 【 0 0 2 4 】

ニトロキシラジカルは、重合済みのポリマーに前述の残りの化合物を混合することによって、該ポリマーをこれらとともに溶融する前に添加してもよいし、かつ／又は、例えば、押出し（pumping）、側面押出し、充填システム（stuffing system）などを経て、押出機や混合機の内部にこれらの化合物を添加することによって、より遅い段階で溶融ポリマーに添加してもよい。さらに、前に規定したニトロキシラジカルは同時にポリマー原料に添加してもよく、ポリマー原料にあらかじめ物理的あるいは化学的に結合されていてもよい。

40

## 【 0 0 2 5 】

請求項4は一般式（2）から選ばれる特に好ましいニトロキシラジカルの使用に関する。

請求項5及び6は、新規なポリスチレンに使用する、ニトロキシラジカルの好ましい質量比率に関する。

請求項7～11は、使用可能あるいは有利に使用される、難燃剤及び難燃助剤の付加的な詳細を含む。

請求項12は有利に使用可能な添加剤を記載している。

50



好ましい発泡剤は請求項 13 ~ 16 に開示されている。

請求項 17 は有利に添加可能な充填剤を記載している。

請求項 18 ~ 20 は、ニトロキシラジカルが添加される新規なポリスチレンの製造について、その分解が低減される、有利な加工条件に関する。

最後に、請求項 21 及び 22 は、本発明の方法により製造されたポリスチレンの好ましい使用に関する。

#### 【実施例】

##### 【0026】

以下の実施例は本発明をさらに詳細に説明する。記載した百分率（パーセント）は、ポリマーの重量又は質量に対するものである。

10

##### 実施例 1

懸濁重合を経て製造され、発泡剤を含有し、平均分子量  $M_w$  が 200,000 g/mol であり、ヘキサプロモシクロドデカン（HBCD）（0.8 重量%）及びジクミルペルオキシド（0.2 重量%）の組み合わせを既に含有する、難燃性ポリスチレン（EPS）を押出機の中で熔融した。

追加の 1.2 重量% HBCD を、押出機の吸い込み口（intake area）において該ポリスチレンに添加した。該熔融ポリマーをダイプレートを通して押出し、加圧水中造粒機により造粒し、密な EPS 粒子を形成した。

##### 【0027】

##### 実施例 2

20

実施例 1 の工程と同様に行った。しかし、0.2% の市販のプラスチック用安定剤（トリス（置換フェノール）ホスファイト）を押出機の吸い込み口において、原料混合物に添加した。

##### 【0028】

##### 実施例 3

実施例 1 の工程と同様に行った。しかし、本発明によって規定される通り、0.2% の 4 - ヒドロキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - N - オキシド（HTEMP O）を押出機の吸い込み口において、原料混合物に混合した。

##### 【0029】

##### 実施例 4

30

実施例 1 と同様の原料を使用した。押出条件を実施例 1 のそれと同等になるよう選択した。しかし、追加の難燃剤は添加しなかった。

##### 【0030】

##### 実施例 5

実施例 1 の工程と同様に行った。しかし、発泡剤を含有し、懸濁重合を経て製造され、平均分子量  $M_w$  が 200,000 g/mol である、非難燃性ポリスチレン（EPS）を使用した。さらに、0.2% のジクミルペルオキシドを吸い込み口において混合物に添加し、その他の成分とともに熔融した。

##### 【0031】

##### 実施例 6

40

実施例 5 の工程と同様に行った。しかし、本発明によって規定される通り、0.2% の 4 - ヒドロキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - N - オキシド（HTEMP O）を押出機の吸い込み口において、原料混合物に混合した。

##### 【0032】

【表 1】

	平均分子量Mw [kg/mol]又は[kDa]	分子量減少 [kg/mol]又は[kDa]	燃焼試験B 2 D I N 4 1 0 2
実施例 1	1 6 9	3 1	不合格
実施例 2	1 7 1	2 9	不合格
実施例 3	1 9 1	9	合格
実施例 4	1 7 8	2 2	不合格
実施例 5	1 3 5	6 5	不合格
実施例 6	1 9 5	1 5	合格

10

## 【 0 0 3 3 】

実施例 1 及び 2 におけるポリマー鎖の短縮化すなわち平均分子量 Mw の減少は、得られた製品が熱的及び機械的な安定性の条件を引き続き満足することは全くできないほど、著しい。これらから生産された成型加工品は D I N 4 1 0 2 による燃焼試験に合格しない。

実施例 3 においては、鎖分解は 9 , 0 0 0 g / m o l であり、通常のポリマー鎖分解に匹敵する範囲内である。押出時に形成されるラジカルは、鎖分解反応を加速する能力はもはや有しないが、難燃助剤としては役に立つという程度まで、H T E M P O によって束縛され得る。これから生産された成型加工品は D I N 4 1 0 2 による燃焼試験に合格する。

実施例 4 においては、難燃剤及び助剤からなる難燃システムが、D I N 4 1 0 2 による燃焼試験に合格しないほど弱められている。さらに、ジクミルベルオキシドは、助剤として使用しているが、明らかにポリマー鎖分解を引き起こしている。

20

実施例 5 において最も激しい分解が起きている。難燃システムはもはや燃焼試験に合格するには不十分である。

実施例 6 においては、鎖長分解の程度が比較的小さい。燃焼試験の必要条件を満たしている。

## フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
C 0 8 K	3/04	(2006.01)	C 0 8 K	5/14	
C 0 8 K	3/08	(2006.01)	C 0 8 K	3/04	
C 0 8 J	3/12	(2006.01)	C 0 8 K	3/08	
			C 0 8 J	3/12	Z

(72)発明者 エーベルスタレル ローマン  
 オーストリア共和国 A - 3 2 0 0 オベルグラフェンドルフ ファブリクガッセ 1 1

(72)発明者 ヒンテルメイエル ゲルハルド  
 オーストリア共和国 A - 3 1 0 0 セント ペルテン フロリアニヴェッヒ 4 / 1 1

審査官 家城 雅美

(56)参考文献 特表2001-525001(JP,A)  
 特表2004-529955(JP,A)  
 特開2004-002808(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 8 J 9 / 0 0 -	9 / 4 2
C 0 8 J 3 / 0 0 -	3 / 2 8 , 9 9 / 0 0
C 0 8 K 3 / 0 0 -	1 3 / 0 8
C 0 8 L 1 / 0 0 -	1 0 1 / 1 4