

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 3 部門第 3 区分

【発行日】平成21年12月10日 (2009.12.10)

【公表番号】特表2009-516019(P2009-516019A)

【公表日】平成21年4月16日 (2009.4.16)

【年通号数】公開・登録公報2009-015

【出願番号】特願2008-540035(P2008-540035)

【国際特許分類】

C 0 8 F 8/20 (2006.01)

C 0 8 L 25/00 (2006.01)

C 0 8 J 9/04 (2006.01)

【F I】

C 0 8 F 8/20

C 0 8 L 25/00

C 0 8 J 9/04 1 0 3

【手続補正書】

【提出日】平成21年10月22日 (2009.10.22)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

熱安定性臭素化共重合体であって、

該共重合体はその中に重合したブタジエン部分およびビニル芳香族炭化水素単量体部分を有し、

該共重合体は、臭素化前に、ビニル芳香族炭化水素単量体含有量が共重合体質量基準で 5 ~ 90 質量%であり、1, 2 - ブタジエン異性体含有量がブタジエン部分質量基準で 0 質量%を超え、かつ質量平均分子量が少なくとも 1000 であり、

該臭素化共重合体は、¹H NMR 分光法によって測定した未臭素化非芳香族二重結合含有量が臭素化前の共重合体の非芳香族二重結合含有量基準で 15 % 以下であり、かつ熱重量分析 (TGA) によって測定した 5 % 減量温度が少なくとも 200 であることを特徴とする臭素化共重合体。

【請求項 2】

該共重合体が、ブロック共重合体、ランダム共重合体およびグラフト共重合体からなる群から選択されることを特徴とする請求項 1 に記載の臭素化共重合体。

【請求項 3】

臭素化前の共重合体の分子量が 200,000 未満であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の臭素化共重合体。

【請求項 4】

臭素化前の共重合体の分子量が少なくとも 2,000 であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の臭素化共重合体。

【請求項 5】

臭素化前の共重合体の分子量が 2,000 ~ 100,000 の範囲内にあることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の臭素化共重合体。

【請求項 6】

臭素化前の共重合体の分子量が 50,000 ~ 100,000 の範囲内にあることを特

徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の臭素化共重合体。

【請求項 7】

ビニル芳香族炭化水素単量体が、スチレン、置換スチレン、環置換スチレンおよびそれらの混合物からなる群から選択されることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の臭素化共重合体。

【請求項 8】

ビニル芳香族炭化水素単量体が、スチレン、1 - メチルスチレン、ハロゲン化スチレン、アルコキシル化スチレン、ニトロ化スチレン、アルキル化スチレンおよびそれらの混合物からなる群から選択されることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の臭素化共重合体。

【請求項 9】

ビニル芳香族炭化水素単量体が、スチレン、1 - メチルスチレン、2 - プロモスチレン、4 - プロモスチレン、2 - メトキシスチレン、4 - メトキシスチレン、2 - メチルスチレン、4 - メチルスチレン、2, 4 - ジメチルスチレン、2 - ニトロスチレンおよび 4 - ニトロスチレンの少なくとも 1 つであることを特徴とする請求項 8 に記載の臭素化共重合体。

【請求項 10】

該共重合体が、トリブロック共重合体およびジブロック共重合体から選択されるブロック共重合体であることを特徴とする請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の臭素化共重合体。

【請求項 11】

臭素化前の共重合体の 1, 2 - ブタジエン異性体含有量が、ブタジエン部分質量基準で 10 質量%超であることを特徴とする請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の臭素化共重合体。

【請求項 12】

臭素化前の共重合体の 1, 2 - ブタジエン異性体含有量が、ブタジエン部分質量基準で 15 質量%超であることを特徴とする請求項 11 に記載の臭素化共重合体。

【請求項 13】

臭素化前の共重合体の 1, 2 - ブタジエン異性体含有量が、ブタジエン部分質量基準で 20 質量%超であることを特徴とする請求項 11 に記載の臭素化共重合体。

【請求項 14】

臭素化前の共重合体の 1, 2 - ブタジエン異性体含有量が、ブタジエン部分質量基準で 25 質量%超であることを特徴とする請求項 11 に記載の臭素化共重合体。

【請求項 15】

臭素化前の共重合体の 1, 2 - ブタジエン異性体含有量が、ブタジエン部分質量基準で 50 質量%超であることを特徴とする請求項 11 に記載の臭素化共重合体。

【請求項 16】

臭素化前の共重合体の 1, 2 - ブタジエン異性体含有量が、ブタジエン部分質量基準で 55 質量%超であることを特徴とする請求項 11 に記載の臭素化共重合体。

【請求項 17】

臭素化前の共重合体の 1, 2 - ブタジエン異性体含有量が、ブタジエン部分質量基準で 60 質量%超であることを特徴とする請求項 11 に記載の臭素化共重合体。

【請求項 18】

臭素化前の共重合体の 1, 2 - ブタジエン異性体含有量が、ブタジエン部分質量基準で 70 質量%超であることを特徴とする請求項 11 に記載の臭素化共重合体。

【請求項 19】

臭素化前の共重合体の 1, 2 - ブタジエン異性体含有量が、ブタジエン部分質量基準で 85 質量%超であることを特徴とする請求項 11 に記載の臭素化共重合体。

【請求項 20】

臭素化前の共重合体の 1, 2 - ブタジエン異性体含有量が、ブタジエン部分質量基準で

90質量%超であることを特徴とする請求項11に記載の臭素化共重合体。

【請求項21】

臭素化されていない非芳香族二重結合含有量が、臭素化前の共重合体の非芳香族二重結合含有量基準で15%未満であることを特徴とする請求項1～20のいずれか1項に記載の臭素化共重合体。

【請求項22】

5%減量温度が少なくとも205 であることを特徴とする請求項1～20のいずれか1項に記載の臭素化共重合体。

【請求項23】

5%減量温度が少なくとも210 であることを特徴とする請求項22に記載の臭素化共重合体。

【請求項24】

5%減量温度が少なくとも215 であることを特徴とする請求項22に記載の臭素化共重合体。

【請求項25】

5%減量温度が少なくとも220 であることを特徴とする請求項22に記載の臭素化共重合体。

【請求項26】

5%減量温度が少なくとも225 であることを特徴とする請求項22に記載の臭素化共重合体。

【請求項27】

ビニル芳香族炭化水素重合体および難燃化量の請求項1～26のいずれか1項に記載の臭素化共重合体を含む重合体配合物。

【請求項28】

ビニル芳香族炭化水素重合体が、ポリスチレン、エチレン・スチレン共重合体、エチレン・プロピレン・スチレン共重合体、ポリ(-メチルスチレン)、スチレン・アクリロニトリル共重合体、スチレン・アクリル酸およびエステル、スチレン・メタクリル酸およびエステル、ならびにスチレン、2-プロモスチレン、4-プロモスチレン、2-メトキシスチレン、4-メトキシスチレン、2-ニトロスチレン、4-ニトロスチレン、2-メチルスチレン、4-メチルスチレンおよび2,4-ジメチルスチレンから選択された少なくとも1つの部分の重合したものを含む重合体からなる群から選択された少なくとも1つの重合体であることを特徴とする請求項27に記載の重合体配合物。

【請求項29】

難燃化量が、配合物に配合物質量基準で0.1質量%～25質量%の範囲内の臭素含有量を付与するのに十分な量であることを特徴とする請求項27または28に記載の重合体配合物。

【請求項30】

難燃化量が、配合物に配合物質量基準で0.1質量%～10質量%の範囲内の臭素含有量を付与するのに十分な量であることを特徴とする請求項27または28に記載の重合体配合物。

【請求項31】

難燃化添加剤、難燃化補助剤、熱安定剤、紫外線安定剤、核剤、酸化防止剤、発泡剤、酸掃去剤および着色剤からなる群から選択される少なくとも1つの添加剤をさらに含む請求項27～30のいずれか1項に記載の重合体配合物。

【請求項32】

気泡質である請求項27～31のいずれか1項に記載の重合体配合物。

【請求項33】

押出重合体発泡体または発泡重合体ビーズ発泡体である請求項32に記載の重合体配合物。

【請求項34】

請求項 27 ~ 31 のいずれか 1 項に記載の重合体配合物を含む成形品。

【請求項 35】

a. 共重合体、臭素化剤および溶媒の均一系反応溶液を用意すること（ただし、該共重合体はその中に重合したブタジエン部分およびビニル芳香族炭化水素単量体部分を有し、該共重合体は、ビニル芳香族炭化水素単量体含有量が共重合体質量基準で 5 ~ 90 質量%であり、1, 2 - ブタジエン異性体含有量がブタジエン部分質量基準で 0 質量%超であり、かつ質量平均分子量が少なくとも 1000 である。）

b. ^1H NMR 分光法によって測定される共重合体中に含まれる非芳香族二重結合の少なくとも 85%（臭素化前の共重合体の非芳香族二重結合含有量基準）を臭素化するのに十分な時間反応条件下に該反応溶液を維持すること

を含む請求項 1 ~ 26 のいずれか 1 項に記載の臭素化共重合体を調製する方法。

【請求項 36】

臭素化剤が三臭化ピリジニウムを含むことを特徴とする請求項 35 に記載の方法。

【請求項 37】

臭素化剤が三臭化ピリジニウムの溶媒としてテトラヒドロフランをさらに含むことを特徴とする請求項 36 に記載の方法。

【請求項 38】

溶媒が、テトラヒドロフラン、または四塩化炭素とアルコールの混合物から選択されることを特徴とする請求項 35 に記載の方法。

【請求項 39】

溶媒が四塩化炭素とアルコールの混合物であり、かつ臭素化剤が元素の臭素であることを特徴とする請求項 38 に記載の方法。

【請求項 40】

該アルコールが、1 つ以上のヒドロキシル基を有しかつ 1 ~ 12 個の炭素原子 (C_{1-12}) を含むアルコール類からなる群から選択されることを特徴とする請求項 38 または 39 に記載の方法。

【請求項 41】

該アルコールが、1 ~ 8 個の炭素原子 (C_{1-8}) を有するモノヒドロキシアルコールであることを特徴とする請求項 40 に記載の方法。

【請求項 42】

該アルコールが、1 ~ 4 個の炭素原子 (C_{1-4}) を有するモノヒドロキシアルコールであることを特徴とする請求項 40 に記載の方法。

【請求項 43】

溶媒が四塩化炭素とアルコールの混合物であり、四塩化炭素が共重合体を可溶性にするのに十分な量で存在することを特徴とする請求項 35 ~ 42 のいずれか 1 項に記載の方法。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0005

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0005】

仏国特許発明第 1506872 号明細書は、臭素化ポリブタジエン単独重合体の合成について記述しており、そのポリブタジエンは、好ましくは 5 ~ 200、最も好ましくは 10 ~ 50 の重合度 (D_p) を有し、50 パーセント (%) 超 (>) の 1, 2 - 基を有する。臭素化は、溶媒混合物としての四塩化炭素およびブチルアルコールと共に元素の臭素を用いて行なわれる。東独国特許第 137308 号明細書は、反応混合物として四塩化炭素およびメタノールまたはエタノールと共に元素の臭素を用いて、「低粘度」(3000 ~ 4000 センチポアズ (cP)) ポリブタジエン単独重合体の臭素化について記述している。英国特許第 1166290 号明細書は、臭素化方法を教示していないが、少なくとも

0.1質量%(wt%)の臭素、スチレン重合体、および基本単位の少なくとも50質量%を1,2結合として有しかつ10~2000、好ましくは20~1100のDpを有する臭素化ジエン重合体(ブタジエンおよび/またはイソプレン)を含む熱可塑性樹脂組成物を特許請求の範囲に記載している。しかし、熱的安定性は、4質量%の臭素(ポリスチレン基準)を含む円板試料を成形し、100℃で8時間加熱することによって測定される。その試料は、その後、変色によって質的に評価される。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0009

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0009】

特開昭57-111337号公報は、スチレン・ブタジエンランダム共重合体ゴム(SBR)を臭素化することによって調製された難燃剤を含む発泡性ポリスチレン樹脂組成物を開示している。そのSBR物質は、液状のSBRと記載されているので、そのSBR物質は固体のSBR物質に比べて低分子量を有することを示唆している。特開昭57-111337号公報は、SBRの1,2-異性体含有量に関する情報を明らかにしていないが、臭素化されたSBRの質量を基準として50~80質量%の臭素含有量を教示している。

ヨーロッパ高分子誌(Eur. Pol. J.), 1997年, 第33巻, 第10-12号, p. 1713-1716は、元素の臭素を用いたSBRの臭素化について記述している。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0011

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0011】

本発明の第1の態様は、熱安定性臭素化共重合体であり、その共重合体はその中に重合したブタジエン部分およびビニル芳香族炭化水素単量体部分を有し、その共重合体は、臭素化の前に、共重合体の質量を基準として5~90質量%のビニル芳香族炭化水素単量体含有量、ブタジエン部分の質量を基準として0質量%より大きい1,2-ブタジエン異性体含有量および少なくとも1000の質量平均分子量を有する。臭素化された共重合体は、¹H NMR分光法によって測定した臭素化されていない非芳香族二重結合含有量が臭素化前の共重合体の非芳香族二重結合含有量を基準として15%以下(すなわちブタジエン反復単位の少なくとも85%が臭素化されている。)であり、かつ熱重量分析(TGA)によって測定した5%減量温度(5%WLT)が少なくとも摂氏200度()である。臭素化されていない非芳香族二重結合含有量は、臭素化前の共重合体の非芳香族二重結合含有量を基準として、好ましくは15%以下、より好ましくは10%未満である。すなわち、臭素化されたブタジエン反復単位の割合は好ましくは少なくとも85%、より好ましくは少なくとも90%である。臭素化共重合体は、HBCDが現在使用されているいかなる用途に使用されてもよい。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0073

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0073】

比較例E

PBD-1の代わりにSISを用いて比較例Dを繰り返し、5%WLTが154、M_nが124,000、およびM_wが155,000のBr-SBCが得られる。比較的低

い 5 % W L T は、三臭化ピリジニウムのような緩慢な臭素化剤を使用したとしても、臭素化イソプレン含有ブロック共重合体が不十分な熱安定性を有することを示唆している。不十分な熱安定性の可能性のある説明は、イソプレン含有重合体の臭素化中に第三級臭化物を発生する傾向に存する。

【手続補正 6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0087

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0087】

比較例 O

6 g の S B C - 12 ではなく 5 g の P B D - 9 を用いて、手順を下に詳述するように変更して、実施例 23 を繰り返す。実施例 23 の 60 mL の C C l₄ ではなく 15.7 mL の C C l₄ を用いて、均一な重合体溶液を調製する。視覚的に均一な溶液を保ちながら、n - ブタノールの添加量を 31 mL に増加する。臭素添加量を 12.5 g (0.078 モル) に増やし、臭素添加の時間を 90 分に増やし、その結果、最高温度は、実施例 23 のような 41 ではなく 31 になる。攪拌反応混合物を攪拌する時間を 16 時間に増やし、亜硫酸水素ナトリウム溶液と M e C l₂ の量を 60 mL に増やす。