

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号
特許第4325113号
(P4325113)

(45) 発行日 平成21年9月2日(2009.9.2)

(24) 登録日 平成21年6月19日(2009.6.19)

(51) Int.Cl.

F I

C O 8 J 9/12 (2006.01)

C O 8 J 9/12 C E Z

C O 8 L 61/10 (2006.01)

C O 8 L 61/10

請求項の数 7 (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願2000-519011 (P2000-519011)	(73) 特許権者	398075600
(86) (22) 出願日	平成10年10月27日 (1998.10.27)		ロンザ アーゲー
(65) 公表番号	特表2002-503728 (P2002-503728A)		スイス国、シーエイチー4052 パーゼ
(43) 公表日	平成14年2月5日 (2002.2.5)		ル、ミュンヘンシュタイナーシュトラッセ
(86) 国際出願番号	PCT/CH1998/000457		38
(87) 国際公開番号	W01999/023142	(74) 代理人	100070161
(87) 国際公開日	平成11年5月14日 (1999.5.14)		弁理士 須賀 総夫
審査請求日	平成17年10月20日 (2005.10.20)	(72) 発明者	ダオム, ウルリッヒ
(31) 優先権主張番号	2517/97		スイス国 CH-4114 ホフシュテッ
(32) 優先日	平成9年10月31日 (1997.10.31)		テン チェプフリィヴェク 17
(33) 優先権主張国	スイス(CH)	(72) 発明者	ディートマー, ラクット
			スイス国 CH-6330 チャム ゾン
			ネックシュトラッセ 43
		審査官	守安 智
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 微細セル熱硬化樹脂発泡体およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

架橋した熱硬化樹脂からつくられたマトリクスを有し、見掛け密度が緻密なマトリクス材料の密度の20～95%であり、大部分がクロードセル型である、微細セルの剛性発泡体であって、マトリクス材料が、1種または2種以上の芳香族シアネートのシクロトリメリ化によって得られたポリトリアジン樹脂からなることを特徴とする剛性発泡体。

【請求項 2】

ポリトリアジン樹脂が、ノボラックのシアン化により製造した芳香族シアネートのシクロトリメリ化によって得られたものであることを特徴とする請求項1の剛性発泡体。

【請求項 3】

請求項1または2に記載の微細セルの剛性発泡体を製造する方法であって、高められた圧力と、室温から架橋温度に至る間の温度において、部分的に架橋されたマトリクス材料に物理的発泡剤を含浸させ、続く工程において、圧力を低下させること、および（または）温度を高めることにより膨張を起こさせ、最終的には、ガラス転移点以下の温度に加熱することにより完全に架橋させることを特徴とする製造方法。

【請求項 4】

発泡剤の含浸を、発泡剤の臨界点またはそれ以上の圧力および温度の領域において行なうことを特徴とする請求項3の製造方法。

【請求項 5】

二酸化炭素を発泡剤として使用することを特徴とする請求項3または4の製造方法。

【請求項 6】

1～20重量%の物理的に溶解した発泡剤を含有し、請求項3ないし5のいずれかの製造方法の中間体である、部分的に架橋された熱硬化性樹脂。

【請求項 7】

発泡剤が二酸化炭素であることを特徴とする、請求項6の部分的に架橋された熱硬化性樹脂。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、熱硬化樹脂で製造した微細セル発泡体に関し、その製造方法にも関する。本発明はまた、発泡剤を含有し、部分的に架橋した硬化樹脂であって、この新規な製造方法の中間体となるものにも関する。

10

【0002】

【従来の技術】

これまで最も広く使用されてきた発泡体は、約50～1000 μ mのオーダーの寸法をもつ比較的大きなセルを有し、マトリクス材料としてポリウレタンまたは熱硬化樹脂を使用したものである。大きなセルは、（たとえば引っ張り）強度および密度から計算される割合が、対応する緻密な材料のそれに対応する値よりも低い値への減少をもたらす。すなわち、多孔度の増大につれて、強度は、密度が低下するよりも速やかに低下する。

【0003】

20

しかし、多くの用途において、これと反対の効果が望ましいはずである。というのは、それによって材料が本質的に節約ができ、同じ量の出発材料を使用しても、より大きな力に耐え得るようになるからである。

【0004】

セルの寸法を10 μ mまたはそれ以下のオーダーの寸法に減少させることにより、場合によっては、発泡体の強度を劇的に増大させられるということが知られている（US-A-4473665, US-A-5160674）。用語「微細セル発泡体」は、この種の発泡体に関して確立されたものである。この既知の微細セル発泡体は、熱可塑性のマトリクス材料に基づくものであって、その製造方法は、この種の材料を対象とする場合にしか適用できない。

30

【0005】

しかしながら、熱可塑性のマトリクス材料の使用には、重大な不利益がある。その一部は製造方法に関連し、また一部はその結果得られた製品の物性に関連する。製法に関連する不利益は、溶融したポリマーの粘度が高いために、成形の際に高い圧力が必要なことである。これは、押出機の使用を必要とする。しかし、最も重大な不利益は、熱可塑性樹脂の発泡体は熱温度が限られている、ということである。

【0006】

反対に、熱硬化性樹脂は、低圧で処理することができる。というのは、この種の材料であれば、最終的な重合ないし架橋は、成型まで起こらないからである。のみならず、それらの最高使用温度はより高く、たとえばポリトリアジン樹脂の場合には、約400 $^{\circ}$ Cにも達する。三次元の架橋は、それらに、緻密な状態のものより脆いとはいえ、たいていの熱可塑性樹脂の強度よりは高い強度を与える。そのほかにも、熱硬化樹脂に基づく若干の発泡体が知られているが、それらは、冒頭に言及したものよりも大きなセルをもち、その結果、強度が低く、その上、それらの多くはオープンセル型である。

40

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、それゆえ、既知の熱硬化樹脂マトリクス材料がもつすぐれた特性と、微細セル状態の有利な効果とを兼ね備えた、微細セル発泡体を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】

50

上記の目的は、請求項 1 に従う本発明の発泡体によって達成される。

【0009】

適切な製造方法によるときは、架橋されたマトリクス材料から作られた、見掛け密度が緻密な材料の密度の 20～95% である、微細セルの剛性発泡体を得られることがわかった。

【0010】

ここで、「微細セル」の語は、平均セル直径が 50 μm より小さく、好ましくは 25 μm より小さいことを意味する。この新規な発泡体は、大部分がクロードセル型である。

【0011】

【発明の実施形態】

新規な微細セル発泡体のマトリクス材料は、ポリトリアジン樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリイミド樹脂およびそれらの 2 種以上の組み合わせ、または混合物からなるグループから選んだものが好ましい。

【0012】

とくに好ましいのは、1 種または 2 種以上の芳香族シアネートをシクロトリメリ化して得た、ポリトリアジン樹脂から製造したマトリクス材料である。

【0013】

特別に好ましいのは、ノボラックのシアノ化により製造した芳香族シアネートをシクロトリメリ化して得た、ポリトリアジン樹脂から製造したマトリクス材料である。このような芳香族シアネートは、たとえば、ロンザ AG から「プリマセット (Primaset) (商標) PT」樹脂の名で入手可能である。

【0014】

本発明の新規な微細セル発泡体は、予備重合した、または予備架橋した熱硬化性樹脂に、高められた圧力と高められた温度において、物理的な発泡剤を含浸させること、ついでその材料を低い圧力のもとに、かつ、もし所望であれば、高い温度において、膨張させること、および最終的に材料を完全に架橋することである。ただし、膨張過程および架橋過程における温度は、その段階における材料のガラス転移点よりも低温でなければならない。ここでいう予備重合または予備架橋は、工程の全く別個の段階で行なうか、または発泡剤の含浸の直前に行なう。含浸させたマトリクス材料は、圧力下に冷却することによって、物理的に溶解した発泡剤を含有する貯蔵安定的な状態に変換して、膨張が空間的に、および（または）時間的に、別個に起こるようにすることができる。

【0015】

別法としては、膨張を含浸の直後に行なうこともできる。本発明の新規な方法を成功させるための重要な因子は、含浸に先立つ予備重合の程度が正確なことである。重合の程度があまりに低いと、在来品と同様な発泡体ができしまい、一方で重合があまりに進んでいると、発泡体は全く生成せず、起こり得ることは、材料にクラックが発生し、程度の差こそあれ壊れてしまうことである。予備重合の正確な条件は、使用した熱硬化樹脂の種類に依存し、場合によっては実験的に定めなければならない。

【0016】

膨張および架橋の間、温度が常にガラス転移点以下に止まっていることもまた重要である。ガラス転移点は、発泡剤があたかも「可塑剤」のように作用するので、発泡剤の溶解により低下するが、膨張および架橋の間には上昇する。

【0017】

適切な膨張剤の例は、低分子量の炭化水素、とくに C_{1-6} アルカンまたは C_{3-6} シクロアルカン、低分子量ハロゲン化炭化水素および二酸化炭素である。重要な因子は、相溶性が存在することであり、したがって、溶媒作用のない物質たとえば窒素や希ガスは、膨張剤として適切でない。

【0018】

膨張剤の含浸は、発泡剤の臨界点、またはそれ以上の圧力および温度の領域において行なうことが好ましい。

10

20

30

40

50

【0019】

二酸化炭素が、膨張剤としてとくに好適である。

【0020】

【実施例】

以下の実施例は、本発明をより明瞭にするものであり、限定するものと解すべきではない。

[実施例1]

フェノール・ホルムアルデヒド縮合生成物（ロンザ社の「プリマセット（商標）PT60」）を、160℃で30分間、予備重合（ゲル化）させた。それによって得られた、部分的に架橋した材料に対し、二酸化炭素を、46℃、96気圧のもとに16時間含浸させた。その結果、重量が5.45%増加した。この含浸した中間体を180℃に75秒間保って膨張させ、密度1.240g/cm³の剛性気泡体を得た。

10

[実施例2]

操作は、重合温度を170℃としたほかは、実施例1と同じ条件で実施した。含浸の間の重量増加は6.03%であり、発泡体の密度は1.173g/cm³であった。

[実施例3]

操作は実施例1と同じであったが、重合温度を180℃とした。含浸の間の重量増加は4.52%であり、発泡体の密度は1.233g/cm³であった。

[実施例4]

フェノール・ホルムアルデヒド縮合生成物（ロンザAGの「プリマセット（商標）PT60」）をベースとする芳香族シアネートを、180℃で120分間、予備重合（ゲル化）させた。その結果得られた、部分的に架橋した材料に対し、二酸化炭素を、30℃、120～140気圧のもとに15時間含浸させた。その結果、重量が7.95%増加した。この含浸した中間体を180℃に120秒間保って膨張させ、密度1.189g/cm³の剛性気泡体を得た。

20

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平02-185538 (JP, A)
特開昭62-227935 (JP, A)
特開平03-190938 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08J 9/