

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4808926号  
(P4808926)

(45) 発行日 平成23年11月2日(2011.11.2)

(24) 登録日 平成23年8月26日(2011.8.26)

(51) Int. Cl. F I  
C O 8 J 9/14 (2006.01) C O 8 J 9/14 C E Y

請求項の数 8 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2003-525069 (P2003-525069)	(73) 特許権者	390009128
(86) (22) 出願日	平成14年8月1日(2002.8.1)		エボニック レーム ゲゼルシャフト ミ
(65) 公表番号	特表2005-501948 (P2005-501948A)		ット ベシュレンクテル ハフツング
(43) 公表日	平成17年1月20日(2005.1.20)		Evonik Roehm GmbH
(86) 国際出願番号	PCT/EP2002/008569		ドイツ連邦共和国 ダルムシュタット キ
(87) 国際公開番号	W02003/020804		ルシェンアレー (番地なし)
(87) 国際公開日	平成15年3月13日(2003.3.13)		Kirschentallee, D-642
審査請求日	平成17年6月6日(2005.6.6)		93 Darmstadt, German
審判番号	不服2008-8220 (P2008-8220/J1)	(74) 代理人	100061815
審判請求日	平成20年4月3日(2008.4.3)		弁理士 矢野 敏雄
(31) 優先権主張番号	101 41 757.8	(74) 代理人	100099483
(32) 優先日	平成13年8月29日(2001.8.29)		弁理士 久野 琢也
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)	(74) 代理人	100128679
			弁理士 星 公弘

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリメタクリルイミドフォームの改善された製法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ラジカル開始剤の存在下でのメタクリル酸およびメタクリルニトリル並びに場合によりその他の共重合可能なモノマーおよび添加物の共重合、後重合およびコポリマーのポリイミドへの環化およびフォームへの変換により、スラブ状またはシート状のポリメタクリルイミドフォームを二工程で製造する方法において、前記二工程の第1の工程が、第1の熱風炉または熱風炉セクション中で、フォームを形成すべきポリマーの発泡温度を下回る温度での予加熱を包含し、その際、温度ランプに使用した加熱速度は0.001K/分~10K/分であり、かつ、第2の工程が、第2の熱風炉または熱風炉セクション中で、予加熱されたポリマーの引き続いての発泡を包含する、ことを特徴とする、フォームの製法。

【請求項 2】

二工程法のために使用した両方の熱風炉または熱風炉セクションが異なる温度を有する、請求項1記載の製法。

【請求項 3】

予加熱のために使用した熱風炉または熱風炉セクションが、発泡のために使用した熱風炉または熱風炉セクションより低い、しかし時間的に一定の温度を有する、請求項1記載

の製法。

【請求項 4】

予加熱のために使用した熱風炉または熱風炉セクションが、発泡のために使用した熱風炉または熱風炉セクションより低い、しかし時間にわたって上昇する温度を有し、その際予加熱に使用した熱風炉または熱風炉セクション中の温度は加熱サイクルの端部で、発泡に使用した熱風炉または熱風炉セクション中の温度と再び同じであってよい、請求項 1 記載の製法。

【請求項 5】

温度ランプに使用した加熱速度は  $0.01 \text{ K/分} \sim 5 \text{ K/分}$  である、請求項 1 記載の製法。

10

【請求項 6】

温度ランプに使用した加熱速度は  $0.1 \text{ K/分} \sim 1 \text{ K/分}$  である、請求項 1 記載の製法。

【請求項 7】

平均線形温度上昇のために相互に組み合わせた異なる加熱速度を使用することができる請求項 1 記載の製法。

【請求項 8】

温度ランプの最終温度が、発泡のために使用する熱風炉中に存在する、発泡のために必要な温度より高くてよい、請求項 1 記載の製法。

【発明の詳細な説明】

20

【技術分野】

【0001】

本発明は、流し込み成形法により製造したポリマーシートから発泡された、フォーム、特にポリ(メタ)アクリルイミド-フォームの改善された製法に関する。この二工程法は 1 工程の予加熱工程および 1 工程以上の発泡工程からなる。

【0002】

技術水準

ポリメタクリルイミド-フォームはすでに長い間公知であり、その優れた機械的特性およびその僅かな重量のために、広い用途、特に多層材料、ラミネート、複合材料またはフォーム複合材料の製造の際に用途を有する。この際ポリメタクリルイミドからなるコア材料を有するプレプレグがしばしば結合される。

30

【0003】

例えば、これらは飛行機製造において、船舶製造においてまたは自動車製造において使用される。これらの多くの適用の多くに関しては法律上の規則、およびその他の一連の規則で決められている技術的な要求を満たさなければならない。

【0004】

本発明は流し込み成形法により製造したポリマースラブおよびこれから製造したポリメタクリルイミドフォームの分野に広がる。この際、モノマーメタクリル酸およびメタクリルニトリルが二枚の平行平面プレート、多くの場合ガラスプレートの間に充填される。重合の後、得られたポリマーシートはその他の分離した工程で発泡される。

40

【0005】

製造技術に重要な方法は、熱風炉中での発泡をベースとし、以降これを熱風法と呼ぶ。ポリマーシートは循環炉中に吊されて導入され、この中を自動式の牽引装置で通過搬送され、末端部でフォームシートとして取り出される。炉中シートが進む距離を以降  $L$  と呼ぶ。すなわち発泡時間は炉の長さ  $L$  および搬送装置の全炉中での一定の運転速度  $V$  により定義される。この炉の処理量は、炉の長さ  $L$  および搬送装置の運転速度  $V$  の他に、シートが炉中に導入される時間的間隔  $t$  およびこれによりシートの幾何学的距離  $a$  にも依存する。これらのシートは発泡工程の間強く反るので、シートが発泡の間接触して、これにより損傷を受けるということがないように、距離  $a$  は  $b$  より大きくなってはならない。 $b$  はシートがそこで吊されている側の、シートが発泡したときにシートが有している長さを

50

表す。この刊行物の内容は発泡の工程に限定される。

【0006】

DE3630960はメタクリル酸およびメタクリルニトリルからなる前記コポリマーシートの発泡のための更なる方法を記載している。ここでは、シートをマイクロ波フィールドを用いて発泡しており、従ってこれを以降マイクロ波法と呼ぶ。この際、発泡すべきシートまたは少なくともその表面を予め材料の軟化点までまたはそれ以上に加熱しなければならないということに留意すべきである。この条件下では外側からの加熱により軟化させた材料の発泡ももちろん開始するので、発泡工程はマイクロ波フィールドの影響だけにより制御可能ではなく、外側からの随伴加熱により一緒に制御しなければならない。すなわち、発泡を促進させるために、通常の熱風炉工程法に対してマイクロ波フィールドを接続しているのである。しかしながら、このマイクロ波法は複雑すぎ、従って実用的ではなく、今日まで全く適用されていない。

10

【0007】

WO90/2621はメタクリル酸およびメタクリルニトリルからなるフォームを記載しており、この際重合において早期に沈殿を生じるアクリルアミドはモノマーとして阻止されている。生じたフォームは非常に均質であり、生成物は内部応力を有さない。

【0008】

DE19717483はモノマー混合物に対してMgO1~5質量%を混合しているポリメタクリルイミドフォームの製法を記載している。明らかに改善された熱加工特性を有するフォームが得られる。

20

【0009】

DE19606530はポリメタクリルイミド-フォームによる防災加工剤の添加を記載している。

【0010】

課題

ROHACELLを存在する適用分野においてより一層魅力的にするために、その材料特性を最適化する必要がある。発泡の間放出される反応熱はフォームシート中の温度傾斜に導き、従ってシート中の場所に依存する密度に導く。密度が機械的特性、例えば圧縮強さまたはクリープ挙動に強い影響を有していることは公知であるので、このことはフォームシートの機械的な特性値が同様に試料採取の位置に依存するという結果をもたらす。この放出反応熱は低い密度のものを製造する際には、亀裂に導き、こうして材料の崩壊に導く。本発明の方法により、前記の欠点を回避することができるということが見いだされた。これに加えてこれと結びついた処理量の上昇により、より効果的な製造が達せられるべきである。

30

【0011】

課題の解決

意外にも、前記の課題の解決は、熱風法を2つの分離した熱風工程に分割することにより達成することができた。2工程の熱風法の代わりに3工程以上の方法を組み合わせることも可能である。第1の熱風工程においては発泡すべきシートを熱風炉中で材料の固有の発泡温度を下回る温度に熱風炉中で予加熱する。時間に依存する温度上昇の線形回帰は平均線形加熱速度0.001~10K/分、有利に0.01~5K/分、および特に有利に0.1~1K/分、を生じる。

40

【0012】

温度上昇の線形回帰は温度ランプ(Temperaturrampe)としても呼ばれる。高温シートは予熱炉から本来のフォーム熱風炉中に導入される。この際、このフォーム熱風炉は、予加熱温度より高い、発泡のために必要な温度を有する。フォーム熱風炉は予加熱炉の第2の炉部分からなってもよい。発泡においてシートが受ける温度プロファイルは第1図の灰色の線により表されている。この際、予加熱の低い温度範囲における高い粘度はポリマー中での発泡ガスの過飽和溶解を強要する。通常発泡の際に妨害する放出反応熱は予加熱の際に均質にポリマーシート中に分配される。材料を発泡温度に加熱する際にはじめて

50

、ポリマーマトリックスおよび発泡ガスの相分離が生じ、ポリマーシートの膨張に導く。

【0013】

この際、予加熱は温度ランプまたは一定の予加熱温度の形で行うことができる。第1図は例えば一定の予加熱温度の場合に関して、従来の方法（黒い線、一工程熱風法）と新規な方法（灰色の線、二工程熱風法）との差を示す。

【0014】

本発明による方法の利点：

一定の組成においてPMIフォームは、これを一工程法で発泡する場合、不十分なクランプ挙動を有する。このことは、そのようなフォームのコア材料としての加工を限定付きでのみ可能にする。二工程熱風法を用いて、DIN 53425 (ASTM D621) による圧縮歪 (Stauchung) を1/10に減少させることができる。

10

【0015】

更に、一工程熱風法を低密度の生産のために適用する際に、一定の組成においてフォームスラブ中に亀裂が生じ、これは廃棄物になる。廃棄物とは不完全な発泡により亀裂を有し、それにより適用に利用できないフォームスラブを意味する。亀裂は生じてはならない。こうして廃棄40%とは、製造したフォームスラブ100個のうちの40個を不完全な発泡および/または亀裂形成により廃棄または処分しなければならないということの意味する。二工程熱風法により廃棄を半分以下にすることができる。

【0016】

前接続した予加熱により本来の発泡時間を短くすることができるので、二工程熱風法においては炉中での搬送システムの運転速度Vを上昇させることができ、このことは処理量に関して上昇させる効果を有する。図1は例として、ポリマーの予加熱による発泡時間の短縮を明らかにしており、この効果はそこに示したパラメータに限定されることはない：この例において発泡時間は当初の発泡時間の2/3に短縮される。

20

【0017】

均質に予加熱したポリマーシートを発泡温度に加熱する場合には、シート中に発熱反応による温度傾斜は惹起されないし、発泡温度への温度の飛躍による温度傾斜自体も小さくなる。ポリマーシートが発泡工程に導入される際に受ける、この温度飛躍が大きくなるほど、これに起因するシート中に生じる温度傾斜は大きくなる。

【0018】

第1に熱による膨張により、かつ第2に温度傾斜に起因する場所に依存する、時間的に差のある発泡の開始により、材料中に応力差および発泡剤圧力差が生じることは明らかである。図1中に示された例においては、ポリマーシートが発泡工程に導入される際に受ける温度飛躍が、一工程の熱風法においては175 K (黒い線)、二工程の熱風法においては僅かに40 K (灰色の線)であることを示している。

30

【0019】

好適な(温度ランプ)により、温度飛躍が完全に回避される。このことは最終的に明らかにフォームシートの均質性に導く：冒頭に挙げたシートの反りを抑えることができ、こうして条件  $a > b /$  はもはや維持する必要はない。このことはサイクル時間を短縮し、こうして処理量の上昇により、同じ炉の構造において純生産量を上昇させると共に経済的な利益も有する。

40

【0020】

例

比較例1：

メタクリル酸5700 g、メタクリルニトリル4380 gおよびアリルメタクリレート31 gからなる混合物に発泡剤としてイソプロパノール330 gおよびホルムアミド100 gを添加した。更に、t-ブチルペルピバレート4 g、t-ブチルペル-2-エチル-ヘキサノエート3.2 g、t-ブチルペルベンゾエート10 g、クミルペルネオデカノエート10.3 g、酸化マグネシウム22 g、ストリップエージェント(PAT1037)15 gおよびヒドロキノン0.07 gを添加した。

50

## 【 0 0 2 1 】

この混合物を大きさ 5 0 × 5 0 c m の二枚のガラスプレートおよび厚さ 1 8 . 5 m m のエッジシールから形成される室中で、4 0 で 6 8 時間重合する。引き続き、ポリマーに 3 2 から 1 1 5 に達する温度プログラムに 3 2 時間曝す最終重合を実施した。

## 【 0 0 2 2 】

その後実施する熱風炉法での発泡は 2 0 5 で 2 時間 2 5 分間実施し、この際発泡の間にシートの強い反りが観察された。このシートはある位置での不完全に発泡した状態で、吊される側に鉛直である向かい合わせの面が、ある位置で接触するほどに強く完全に湾曲した。このように得られたフォームは密度 2 3 5 k g / m <sup>3</sup> を有する。D I N 5 3 4 2 5 ( A S T M D 6 2 1 ) による圧縮歪は 1 8 0 で負荷 0 . 3 5 M P a で 2 時間後に 1 8 % より大であった。

10

## 【 0 0 2 3 】

例 1 :

比較例 1 に記載されたように実施した。しかしながら実施した熱風法は二工程法であった：1 4 0 で 2 時間予加熱し、引き続き 2 0 5 で 2 時間 7 5 分間発泡した。フォームシートの僅かな反りのみが観察された。そのように得られたフォームは密度 2 3 8 k g / m <sup>3</sup> を示した。D I N 5 3 4 2 5 ( A S T M D 6 2 1 ) による圧縮歪は 1 8 0 で負荷 0 . 3 5 M P a で 2 時間後に 1 2 . 7 % であった。

## 【 0 0 2 4 】

例 2 :

比較例 1 に記載されたように実施した。しかしながら実施した熱風法は二工程法であった：1 5 0 で 2 時間予加熱し、引き続き 2 1 0 で 2 時間 2 5 分間発泡した。例 1 におけるより更に僅かな反りのみが観察された。そのように得られたフォームは密度 2 0 3 k g / m <sup>3</sup> を示した。D I N 5 3 4 2 5 ( A S T M D 6 2 1 ) による圧縮歪は 1 8 0 で負荷 0 . 3 5 M P a で 2 時間後に 4 . 6 % であった。

20

## 【 0 0 2 5 】

例 3 :

比較例 1 に記載されたように実施した。しかしながら実施した熱風法は二工程法であった：1 6 0 で 2 時間予加熱し、引き続き 2 1 5 で 2 時間 2 5 分間発泡した。例 2 におけるより更に僅かな反りのみが観察された。そのように得られたフォームは密度 2 0 8 k g / m <sup>3</sup> を示した。D I N 5 3 4 2 5 ( A S T M D 6 2 1 ) による圧縮歪は 1 8 0 で負荷 0 . 3 5 M P a で 2 時間後に 2 . 9 % であった。

30

## 【 0 0 2 6 】

例 4 :

比較例 1 に記載されたように実施した。しかしながら実施した熱風法は二工程法であった：1 6 0 で 2 時間予加熱し、引き続き 2 2 0 で 2 時間 2 5 分間発泡した。例 3 におけると同様な僅かな反りのみが観察された。そのように得られたフォームは密度 1 6 8 k g / m <sup>3</sup> を示した。D I N 5 3 4 2 5 ( A S T M D 6 2 1 ) による圧縮歪は 1 8 0 で負荷 0 . 3 5 M P a で 2 時間後に 1 . 3 % であった。

## 【 0 0 2 7 】

例 5 :

比較例 1 に記載されたように実施した。しかしながら実施した熱風法は二工程法であった：1 7 0 で 2 時間予加熱し、引き続き 2 1 5 で 2 時間 2 5 分間発泡した。反りは全く観察されなかった。そのように得られたフォームは密度 1 9 9 k g / m <sup>3</sup> を示した。D I N 5 3 4 2 5 ( A S T M D 6 2 1 ) による圧縮歪は 1 8 0 で負荷 0 . 3 5 M P a で 2 時間後に 3 . 5 % であった。

40

## 【 0 0 2 8 】

例 6 :

比較例 1 に記載されたように実施した。しかしながら実施した熱風法は二工程法であった：1 8 0 で 1 時間 2 5 分予加熱し、引き続き 2 1 0 で 2 時間 2 5 分間発泡した。反

50

りは全く観察されなかった。そのように得られたフォームは密度  $218 \text{ kg/m}^3$  を示した。DIN 53425 (ASTM D621) による圧縮歪は 180 で負荷  $0.35 \text{ MPa}$  で 2 時間後に 1.6% であった。

【0029】

比較例 1 および例 1 ~ 6 は、予加熱によりクリープ挙動が改善されたことを明らかに示す。低い密度にもかかわらず、同じ測定条件下に低い圧縮歪が観察された。これに対して、当業者には硬質フォームの密度が低くなる場合、その機械的特性は悪くなること、すなわちそのクリープ率は同じ測定条件下に小さくなり、こうして圧縮歪は大きくなることが公知である。

【0030】

比較例 2 :

メタクリル酸  $610 \text{ kg}$ 、メタクリルニトリル  $390 \text{ kg}$  からなる混合物に発泡剤としてイソプロパノール  $42 \text{ kg}$  およびホルムアミド  $47 \text{ kg}$  を添加する。更に、t-ブチルペルピバレート  $0.4 \text{ kg}$ 、t-ブチルペル-2-エチル-ヘキサノエート  $0.4 \text{ kg}$ 、t-ブチルペルベンゾエート  $0.7 \text{ kg}$ 、クミルペルネオデカノエート  $1.03 \text{ kg}$ 、酸化亜鉛  $2.2 \text{ kg}$ 、ストリップエージェント (PAT1037)  $1.5 \text{ kg}$  およびヒドロキノン  $0.075 \text{ kg}$  を添加した。

【0031】

この混合物を大きさ  $100 \times 200 \text{ cm}$  の二枚のガラスプレートおよび厚さ  $30 \text{ mm}$  のエッジシールから形成される室中で、33 で 116 時間重合する。引き続き、ポリマーに 35 から 130 に達する温度プログラムに 40 時間曝す最終重合を実施した。

【0032】

その後実施する熱風炉法での発泡は 200 で 2 時間 30 分間実施し、この際発泡の間にシートの強い反りが観察された。このようにして得られたフォームは密度  $31 \text{ kg/m}^3$  を有する。しかしながら、このように製造されたフォームの 40% を亀裂形成のために、廃棄物として廃棄しなければならなかった。

【0033】

例 7 :

比較例 2 に記載されたように実施した。しかしながら実施した熱風法は二工程法であった：160 で 1.5 時間予加熱し、引き続き 205 で 2 時間 30 分間発泡した。発泡の間シートの反りは全く観察されなかった。そのように得られたフォームは密度  $32 \text{ kg/m}^3$  を示した。亀裂形成およびこれに伴う廃棄物による材料の損失を 5% に減少させることができた。

【図面の簡単な説明】

【0034】

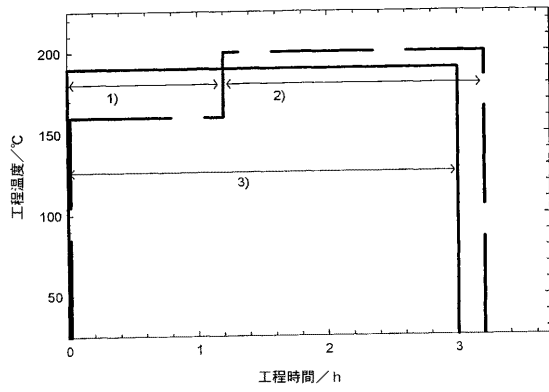
【図 1】予加熱を行う本願の二工程熱風法と従来の予加熱を行わない方法を比較するグラフ図。

10

20

30

【 図 1 】



- 1) 予加熱時間
- 2) 予加熱時間を有する発泡時間
- 3) 予加熱時間なしでの発泡時間

## フロントページの続き

- (74)代理人 100135633  
弁理士 二宮 浩康
- (74)代理人 100114890  
弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト
- (72)発明者 ペーター シュタイン  
ドイツ連邦共和国 トライザ ダッテリヒヴェーク 22
- (72)発明者 ヘルマン ザイベルト  
ドイツ連邦共和国 カイザースラウテルン トリップシュテッター シュトラーセ 8
- (72)発明者 レオナルド マイアー  
ドイツ連邦共和国 ロートガウ ライプツィガー リング 425
- (72)発明者 ライナー ツィマーマン  
ドイツ連邦共和国 ゼーハイム - ユーゲンハイム ビッケンバッハー シュトラーセ 21
- (72)発明者 ヴィルフリート ヘーベラー  
ドイツ連邦共和国 ライヒェルスハイム アム モルスベルク 1
- (72)発明者 ヴェルナー ガイアー  
ドイツ連邦共和国 ミュールタール シュロスガルテンシュトラーセ 4

## 合議体

- 審判長 小林 均  
審判官 吉 澤 英一  
審判官 小野寺 務

- (56)参考文献 特開平10-306169(JP,A)  
特開昭63-74629(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C08J9/00