

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4968780号
(P4968780)

(45) 発行日 平成24年7月4日(2012.7.4)

(24) 登録日 平成24年4月13日(2012.4.13)

(51) Int.Cl. F I
C O 8 J 9/36 (2006.01) C O 8 J 9/36 C E R

請求項の数 4 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2006-332589 (P2006-332589)	(73) 特許権者	504229251 ダイナガ化成株式会社
(22) 出願日	平成18年11月9日 (2006.11.9)		滋賀県長浜市湖北町馬渡1417
(65) 公開番号	特開2008-120984 (P2008-120984A)	(74) 代理人	100099966 弁理士 西 博幸
(43) 公開日	平成20年5月29日 (2008.5.29)	(74) 代理人	100079131 弁理士 石井 暁夫
審査請求日	平成21年4月13日 (2009.4.13)	(74) 代理人	100096747 弁理士 東野 正
		(74) 代理人	100134751 弁理士 渡辺 隆一
		(72) 発明者	植田 勲 大阪府八尾市上尾町4-1-7 株式会社 永和マテックス内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 遮炎性断熱材用コーティングビーズ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

発泡した樹脂ビーズの表面に非ほう酸系の難燃剤と硬化剤添加レゾール樹脂とからなる一次コーティング層を形成し、前記一次コーティング層の表面に、当該一次コーティング層の膜厚よりも薄い膜厚で硬化剤添加レゾール樹脂からなる二次コーティング層を形成しており、

前記一次コーティング層を、レゾール樹脂100重量部に対して硬化剤が3～6重量部、難燃剤が50～150重量部の配合割合としている、遮炎性断熱材用コーティングビーズ。

【請求項2】

前記二次コーティング層は、レゾール樹脂100重量部に対して硬化剤が15～30重量部の配合割合である、

請求項1に記載した遮炎性断熱材用コーティングビーズ。

【請求項3】

前記発泡した樹脂ビーズは、直径2mm～7mmでポリスチレン樹脂またはポリアクリル樹脂若しくはポリエチレン樹脂から成っている、

請求項1または2に記載した遮炎性断熱材用コーティングビーズ。

【請求項4】

前記難燃剤は、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、赤燐、蛭石、膨張性グラファイト、カーボン、低融点ケイ酸ガラス、シリコーン樹脂、フェノール樹脂硬化物、ノボ

ラック樹脂未硬化物、メラミン樹脂硬化物、メラミンモノマー、燐酸メラミン、硫酸メラミンのうちの単独又は混合したものであって粒径が10 μm ~ 100 μmの非水溶性の難燃剤粉体からなっている、

請求項 1 ~ 3 のうちの何れかに記載した遮炎性断熱材用コーティングビーズ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、すぐれた遮炎性と難燃性によって火災の拡大を防止又は遅延する断熱材をトラブなく円滑に成形できる遮炎性断熱材用コーティングビーズに関するものである。

【背景技術】

【0002】

火災時に接炎してもすぐれた遮炎性と難燃性を発揮して火災の拡大を防止又は遅延する断熱材は、種々知られている。

【0003】

特許文献1には、発泡したスチレンビーズと、このスチレンビーズの表面に形成されたコーティング被膜とを具備して、コーティング被膜にほう酸系無機物を含ませることで熱に強くした発泡スチロール製品が記載されている。

【0004】

特許文献2には、ポリスチレン発泡性ビーズと発泡性フェノール樹脂、及び、レゾルシン系化合物とアルデヒドとの縮合物を材料として、これらの混合物を型内に入れ加熱発泡硬化させて製造された、防炎性、難燃性を有する発泡体が記載されている。

【0005】

特許文献3には、樹脂発泡体に耐火性を付与するため、ほう酸、ほう酸の金属塩、珪酸、珪酸の金属塩、酢酸マグネシウムの1種または2種以上を樹脂発泡体に分散混入させることが記載されている。

【0006】

【特許文献1】特開平11-349725号公報

【特許文献2】特開昭64-22938号公報

【特許文献3】特開昭51-59963号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかし、上記特許文献1の発泡スチロール製品では、難燃剤としてほう酸系無機物や熱硬化性樹脂を使用しているが、これらから成るコーティング被膜は断熱材の製造時に種々の問題を発生させる。例えば、ほう酸系無機物が水溶性であるため、成形金型に取り付けられた多数の蒸気導入孔やスリットからほう酸が蒸気およびドレイン水に大量に溶け込んで成形体に有効に留まらないのみならず、水質環境基準を超えた排水となるという問題があり、更に、ほう酸と一緒に熱硬化性樹脂も蒸気導入細孔やスリットに入ること、熱硬化性樹脂が細孔やスリットに付着し目詰まりをおこして蒸気導入が円滑にいかず、このため成形に支障をきたすなどの問題がある。

【0008】

さらに特許文献1では、発泡スチロールをはじめ発泡樹脂ビーズに熱硬化性樹脂をコーティングしたビーズは、成形金型への充填が円滑に遂行できるものでなければ実用的でない。すなわち、ビーズは、貯槽の中でブロッキングをおこすことなく、また空気による送りで金型内への充填が可能な非粘着性の乾燥ビーズであることが必要である。

【0009】

前記の非粘着性のコーティングした発泡スチロールをはじめその他の発泡樹脂ビーズであっても、金型に充填し蒸気を導入して加熱したとき、コーティングされた熱硬化性樹脂が熔融または軟化して、個々のビーズ同士の接着(融着)がおこることが必要である。硬化反応した熱硬化性樹脂でコーティングされたビーズであると、ビーズ同士の融着が障害

10

20

30

40

50

され、機械的な強さのない成形体（断熱材）となる。

【0010】

発泡スチロールをはじめその他の発泡樹脂ビーズであっても、発泡ビーズのガラス転移温度を大幅に超えた高温で加熱は発泡樹脂ビーズが体積収縮してしまうため、発泡スチロールの場合、前記の蒸気導入加熱による加熱温度は100～130である。

【0011】

特許文献2の発泡体では、ポリスチレン発泡性ビーズと、発泡剤が混入したフェノール樹脂とを混合し加熱発泡成形するものであり、発泡フェノール樹脂を介して発泡スチロールが固定化されるもので、構造も製法も異なる。発泡硬化したフェノール樹脂は強度的に脆弱であり、火炎に接触したときに容易に崩壊し、すぐれた難燃性の成形体（断熱材）とはいえない。

10

【0012】

さらに、特許文献3では水溶性のほう酸のほか珪酸などを樹脂発泡体に混入するものであり、可燃性樹脂を難燃化する一般的な方法である本発明とは異なるものであるとともに、成形時の難燃剤流出も問題となる。

【課題を解決するための手段】

【0013】

【0014】

本願発明は遮炎性断熱材用コーティングビーズに係り、請求項1のビーズは、発泡した樹脂ビーズの表面に非ほう酸系の難燃剤と硬化剤添加レゾール樹脂とからなる一次コーティング層を形成し、前記一次コーティング層の表面に、当該一次コーティング層の膜厚よりも薄い膜厚で硬化剤添加レゾール樹脂からなる二次コーティング層を形成している。

20

【0015】

そして、請求項1の発明では、更に、前記一次コーティング層は、レゾール樹脂100重量部に対して硬化剤が3～6重量部、難燃剤が50～150重量部の配合割合になっている。このように調整することにより、蒸気導入加熱によりレゾール樹脂が熔融軟化してビーズ相互の融着が達成される。また、難燃剤の混入はレゾール樹脂が火炎に接したとき炭化する性質を増強することに効果的である。

【0016】

請求項2の発明では、前記二次コーティング層は、レゾール樹脂100重量部に対して硬化剤が15～30重量部の配合割合になっている。このように、レゾール樹脂に添加する硬化剤の量を調整することにより、二次コーティング層は室温で硬化反応が速やかに進行し非粘着性の層になる。

30

【0017】

本願発明において、請求項3に記載したように、前記発泡した樹脂ビーズは、直径2mm～7mmとするのが製造的、性能的、价格的な面から好ましい。また、樹脂ビーズは、ポリスチレン樹脂またはポリアクリル樹脂若しくはポリエチレン樹脂のいずれでできたものも使用することができる。

【0018】

非ほう酸系の難燃剤としては、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、赤燐、蛭石、膨張性グラファイト、カーボン、低融点ケイ酸ガラス、シリコン樹脂、フェノール樹脂硬化物、ノボラック樹脂未硬化物、メラミン樹脂硬化物、メラミンモノマー、燐酸メラミン、硫酸メラミンで粒径が10μm～100μmの非水溶性の難燃剤粉体の単独または混合したものを使用できる。

40

【発明の効果】

【0019】

本発明の遮炎性断熱材用コーティングビーズは、発泡した樹脂ビーズの表面に非ほう酸系難燃剤と硬化剤添加レゾール樹脂とからなる一次コーティング層を形成し、この一次コーティング層の表面にその膜厚よりも薄い膜厚で硬化剤添加レゾール樹脂からなる二次コーティング層を形成したものであるため、このコーティングビーズを蒸気加熱式成形機で

50

成形するにおいて、成形に際して発生する排水への有害物質の流出がないと共に、金型への付着トラブルもなく、かつ、ビーズ相互が密に接合（融着）した成形体を製造することができる。そして、この成形体は、高温の火炎に接しても燃焼せず、かつ炭化して熔融、亀裂の発生もなく、すぐれた遮炎防火性を示す断熱材といえる。従って、住宅の断熱材として極めて有効なものである。

【発明を実施するための最良の形態】

【0020】

以下、本発明に係る遮炎性断熱材用コーティングビーズの実施形態を、図面に基づいて説明する。ビーズは多数個から成るが、図面では1個のビーズを示す。

【0021】

図1において、発泡した樹脂ビーズ1を示す。この樹脂ビーズ1は、発泡ガスを内蔵した小径の樹脂原粒を発泡機にて所定の大きさに発泡させたものである。

【0022】

図2に示すように、発泡した樹脂ビーズ1の表面に、難燃剤および調整された量の硬化剤が混入されたレゾール樹脂から成る一次コーティング層2が形成される。

【0023】

更に、図3に示すように、一次コーティング層2の表面に、レゾール樹脂の硬化薄膜から成る二次コーティング層3が形成される。これにより、遮炎性断熱材用コーティングビーズ4となる。

【0024】

次に、本発明の遮炎性断熱材用コーティングビーズの製造方法を説明する。

【0025】

(1) 一次コーティング層2のためのレゾール樹脂は、フェノールとホルムアルデヒド水溶液をアルカリ触媒下で反応させて得られた比較的分子量の樹脂を水またはメチルアルコールに溶解したものが使用される。

【0026】

(2) このレゾール樹脂溶液に添加する硬化剤としては、パラトルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸などの有機酸を使用することが、硬化反応を調節する上で好ましいものである。これらの有機酸を水またはメチルアルコールに溶解したものを、前記レゾール樹脂溶液に所定量添加し、攪拌容器で均一に混合する。所定量とは、レゾール樹脂溶液の樹脂分100重量部に対して、有機酸分が3~6重量部である。

【0027】

(3) 次いで、酸硬化剤が混合されたレゾール樹脂溶液に非ほう酸系難燃剤粉末の所定量を加え、攪拌混合機を用いて均一に分散混合する。非ほう酸系の難燃剤粉末は、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、赤燐、蛭石、膨張性グラファイト、カーボン、低融点ケイ酸ガラス、シリコン、フェノール樹脂硬化物、ノボラック樹脂未硬化物、メラミン樹脂硬化物、燐酸メラミン、硫酸メラミンなどの粉体であり、これら非水溶性の難燃剤粉体の単独または混合したものを使用する。この場合、難燃剤粉末は、粒径が10 μ m~100 μ mのものが分散混合し易くて一次コーティング層を均一に形成できる。難燃剤粉末の添加量は、レゾール樹脂溶液の樹脂分100重量部に対して50~150重量部である。

【0028】

(4) 次に、発泡樹脂ビーズの表面に一次コーティングを形成するため、発泡樹脂ビーズと、難燃剤および硬化剤が混入されたレゾール樹脂混合液とを所定の割合で秤量し、これらをリボンブレンダーなどの装置を用いて混練することで混合液を発泡樹脂ビーズの表面に付着させ、その後、攪拌しながら装置内に温風を送って一次コーティング層を乾燥させる。所定の割合とは、発泡樹脂ビーズ100重量部に対して、難燃剤および硬化剤を混入したレゾール樹脂混合液が固形分換算で70~140重量部である。

【0029】

(5) 最後に、一次コーティング層が形成されたビーズに二次コーティング層を形成する

10

20

30

40

50

。二次コーティング層の形成に使用されるレゾール樹脂と硬化剤は、一次コーティングに用いたものと同じものを使用できる。二次コーティングでは、レゾール樹脂100重量部に対して有機酸硬化剤15~30重量部の配合割合である。レゾール樹脂と有機酸硬化剤は、水またはメチルアルコールに溶解したものを均一に混合して用いる。一次コーティング層が形成されたビーズ100重量部に対して、有機酸硬化剤混合レゾール樹脂液が固形分換算で10~20重量部使用され、これらを一次コーティング層形成の場合と同様の装置を使用して混練する。二次コーティング層はレゾール樹脂に対する硬化剤の量が多く、室温程度でも硬化反応が進行する。また、コーティング膜も薄いため、混練中に非粘着性のコーティングビーズとなる。

【実施例】

【0030】

(実施例1)

ブタンガスを内蔵した発泡性ポリスチレンビーズ原粒(直径0.8~1.2mm)を予備発泡機で30倍の倍率に発泡させ、平均直径約3mmの予備発泡ポリスチレンビーズとする。他方、レゾール樹脂水溶液100重量部に、硬化剤2.5重量部と難燃剤混合物60重量部とを均一に混合した一次コーティング材を用意し、この一次コーティング材と予備発泡ポリスチレンビーズ150重量部とをリボンブレンダーで混練し、均一にコーティングした後、攪拌しながら50~60の温風を送って乾燥させることにより、難燃剤混入レゾール樹脂の一次コーティング層が形成された約270重量部の一次コーティングビーズとした。

この一次コーティングビーズに、フェノール樹脂水溶液40重量部と硬化剤15重量部の混合溶液を添加し、攪拌混練しながら二次コーティング層(即ちレゾール樹脂のみの硬化膜)を形成し、ブレンダーから排出して、非粘着性の遮炎性断熱材用コーティングビーズを得た。一次および二次コーティングに使用した材料は次のものである。

イ) 水溶性レゾール樹脂は樹脂分濃度50%

ロ) 硬化剤はパラトルエンスルホン酸水溶液濃度65%

ハ) 難燃剤混合物は、水酸化アルミニウム粉末100重量部と無機燐粉末5重量部の混合粉体

【0031】

(比較例1)

難燃剤混合物を下記ニ)の混合粉体としたほかは、実施例1と同様な条件でコーティングを行なった。

ニ) 難燃剤混合物：ほう酸粉末100重量部と無機燐粉末5重量部の混合粉体

【0032】

実施例1および比較例1のコーティング済みビーズを使用して、通常のビーズ法発泡スチロールの成形に使用される蒸気加熱自動成形機により、厚さ30mmたて300mm×よこ300mmの板状の成形体を成形した。その結果は表1のごとくであった。

【0033】

【表1】

	金型充填性	排水中への有害物の流出	金型への負荷	成形体の融着性 / 曲げ強さ	800℃接炎 燃焼性/形状維持性
実施例1	良好	有害物の流出は無い	目詰り無し 脱型良好	良好 5.5N/cm ²	燃焼せず炭化 / 形状維持良
比較例1	良好	ほう酸が流出(ほう素換算で150~250mg/L)※	目詰り発生 成形体の部分付着	良好 4.5N/cm ²	燃焼せず炭化 / 形状維持良

※排水中へのほう素流出の環境基準は10mg/L

【0034】

10

20

30

40

50

この表1のとおり、実施例1では、有害物の流出及び金型の目詰まりもなく、融着良好な成形体ができた。その成形体は800の火炎に接触させても燃焼せず、炭化して形状が維持された。ほう酸を使用した比較例1では排水中にほう酸が流出しており、その流出量は排水1リットル中にほう素換算で150～250mgであり、排水環境基準を大幅に超える。また、金型が目詰まりすると共に金型への成形体の付着があり、成形体の脱型が困難であった。

【0035】

(実施例2)

平均直径約4mmの発泡ポリスチレンビーズを用いて、次のコーティング条件でコーティングビーズをつくり成形をおこなった。

コーティング条件：レゾール樹脂メタノール溶液200重量部に硬化剤液2.0重量部、難燃剤混合物60重量部を均一に混合して一次コーティング液とし、これと発泡ポリスチレンビーズ150重量部とをリボンブレンダーで混練し、均一にコーティングした後、攪拌しながら55で温風乾燥し、難燃剤混入レゾール樹脂皮膜(一次コーティング層)が形成された一次コーティングビーズ約270重量部を得た。

他方、一次コーティングと同じフェノール樹脂メタノール溶液45重量部と硬化剤液15重量部の混合溶液を添加して攪拌混練することで二次コーティング液とし、この二次コーティング液を一次コーティングビーズ約270重量部に添加混練して二次コーティング膜を形成し、ブレンダーから排出した。一次および二次コーティングに使用した材料は次のものである。

イ)メタノール溶性レゾール樹脂は濃度50%

ロ)硬化剤はパラトルエンスルホン酸水溶液濃度65%

ハ)難燃剤混合物は、水酸化アルミニウム粉末100重量部と無機燐粉末5重量部との混合粉体

【0036】

(比較例2)

実施例2の一次コーティングの硬化剤条件のみを次の(二)の条件としたほかは、同条件でコーティングビーズを製造した。

二)レゾール樹脂メタノール溶液(樹脂濃度50%)100重量部に硬化剤液10重量部

【0037】

(比較例3)

下記の条件で、一次コーティングのみが形成されたコーティングビーズを製造した。

レゾール樹脂メタノール溶液(樹脂濃度50%)200重量部に硬化剤3重量部、難燃剤混合物60重量部を均一に混合して一次コーティング液とし、これと予備発泡ポリスチレンビーズ150重量部とをリボンブレンダーで混練し、均一にコーティング後、攪拌しながら55で温風乾燥することにより、難燃剤混入レゾール樹脂の皮膜が形成された約270重量部のコーティングビーズとした。

【0038】

実施例2、比較例2及び比較例3のコーティングビーズを蒸気加熱自動成形機で成形して、表2の結果を得た。

【0039】

10

20

30

40

【表 2】

	金型充填性	金型への負荷	成形体 融着性／曲げ強さ	800℃接炎 燃焼性／形状維持性
実施例 2	良 好	良 好	良 好 ／57N/cm ²	燃焼せず炭化 ／形状維持良好
比較例 2	良 好	良 好	融着不良 ／22N/cm ²	燃焼せず炭化 ／ピース脱落
比較例 3	不 良 充填口にピース詰り	蒸気導入孔の 目詰り	成形体に空隙 ／15N/cm ²	燃焼せず炭化 ／亀裂発生

10

【0040】

表2のとおり、実施例2では金型への充填性は良好であり、金型への負荷もなく良好な成形体¹が得られ、燃焼試験においても炭化するのみで形状は維持された。他方、比較例2では金型充填性は良好であり、蒸気導入口の目詰りはないものの、二次コーティング²ピース相互の融着性が悪く、成形板の強度も小さく内部に空隙も見られた。比較例3では金型充填性は不良であり、蒸気導入口の目詰りも発生し、且つ、成形体¹に空隙があり強度は不十分であった。燃焼試験では、炭化はするものの亀裂が発生し、形状維持性も良くなかった。

【図面の簡単な説明】

20

【0041】

【図1】発泡した樹脂¹ピースを示す図である。

【図2】発泡した樹脂¹ピースに一次コーティング層²を形成した状態での断面図である。

【図3】一次コーティング層²に二次コーティング層³を形成した状態での断面図である。

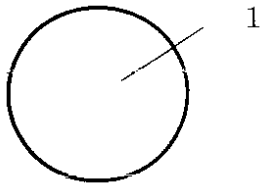
【符号の説明】

【0042】

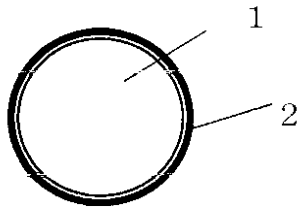
- 1 発泡した樹脂¹ピース
- 2 一次コーティング層²
- 3 二次コーティング層³
- 4 遮炎性断熱材用コーティング⁴ピース

30

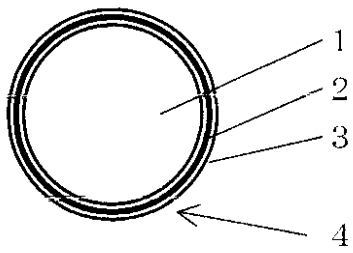
【 1】



【 2】



【 3】



フロントページの続き

- (72)発明者 新里 誠一
大阪府八尾市上尾町4 - 1 - 7 株式会社永和マテックス内
- (72)発明者 河村 英雄
大阪府八尾市上尾町4 - 1 - 7 株式会社永和マテックス内

審査官 和田 勇生

- (56)参考文献 国際公開第2006/043435(WO, A1)
特開2001-164031(JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08J 9/00 - 42