

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2017-532423

(P2017-532423A)

(43) 公表日 平成29年11月2日(2017.11.2)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8G 18/40 (2006.01)	CO8G 18/40 O27	4J033
CO8G 18/00 (2006.01)	CO8G 18/00 F	4J034
CO8G 18/09 (2006.01)	CO8G 18/09 O2O	
CO8G 8/36 (2006.01)	CO8G 18/00 H	
CO8G 101/00 (2006.01)	CO8G 8/36	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 23 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2017-521516 (P2017-521516)	(71) 出願人	508229301
(86) (22) 出願日	平成27年10月21日 (2015.10.21)		モメンティブ パフォーマンス マテリア
(85) 翻訳文提出日	平成29年4月20日 (2017.4.20)		ルズ インコーポレイテッド
(86) 国際出願番号	PCT/US2015/056562		アメリカ合衆国ニューヨーク州12188
(87) 国際公開番号	W02016/064948		, ウォーターフォード, ハドソン・リバー
(87) 国際公開日	平成28年4月28日 (2016.4.28)		・ロード・260
(31) 優先権主張番号	62/066, 554	(74) 代理人	100087642
(32) 優先日	平成26年10月21日 (2014.10.21)		弁理士 古谷 聡
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100082946
			弁理士 大西 昭広
		(74) 代理人	100121061
			弁理士 西山 清春
		(74) 代理人	100195693
			弁理士 細井 玲

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 変性フェノール樹脂添加剤を含む剛性ポリウレタンフォーム

(57) 【要約】

本技術は、ポリオール、イソシアネート、ポリウレタン触媒、界面活性剤、水、変性フェノール樹脂、任意選択的に物理的発泡剤、および任意選択的に難燃剤を含むフォーム組成物から、低い熱伝導度を有する剛性ポリウレタンフォームを製造する方法を提供する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリウレタンまたはポリイソシアヌレートフォーム組成物であって：
 ポリオールまたはその混合物；
 イソシアネート；
 ポリウレタン触媒またはその混合物；
 変性フェノール樹脂であって、少なくとも 30 モル%のフェノール性水酸基が変性されて樹脂に 1 級ヒドロキシル基、2 級ヒドロキシル基、または双方をもたらししているオキシアルキル化フェノール樹脂である変性フェノール樹脂；および組成物が約 250 またはそれ未満のイソシアネートインデックスを有すること；
 任意選択的に界面活性剤；
 任意選択的に物理的発泡剤またはその混合物；
 任意選択的に化学的発泡剤またはその混合物；および
 任意選択的に難燃添加剤またはその混合物
 を含む組成物。

10

【請求項 2】

変性フェノール樹脂が、アルキレンオキシド、アルキレンカーボネート、またはこれらの 2 またはより多くの組み合わせで変性されたフェノール樹脂である、請求項 1 のフォーム組成物。

20

【請求項 3】

変性フェノール樹脂が、エチレンオキシド、エチレンカーボネート、またはこれらの組み合わせの少なくとも 1 つで変性されている、請求項 1 のフォーム組成物。

【請求項 4】

変性フェノール樹脂が、50 モル%未満の遊離のフェノール性水酸基を有する、請求項 1 のフォーム組成物。

【請求項 5】

変性フェノール樹脂が、約 25 モル%未満の遊離のフェノール性水酸基を有する、請求項 1 のフォーム組成物。

【請求項 6】

変性フェノール樹脂が、約 10 モル%未満の遊離のフェノール性水酸基を有する、請求項 1 のフォーム組成物。

30

【請求項 7】

少なくとも 50 モル%のフェノール性水酸基が変性されて 1 級ヒドロキシル基を提供している、請求項 1 のフォーム組成物。

【請求項 8】

約 75 モル%またはより多くのフェノール性水酸基が変性されて 1 級ヒドロキシル基を提供している、請求項 1 のフォーム組成物。

【請求項 9】

さらに、物理的発泡剤を除いた組成物の合計重量に基づいて約 1 重量パーセントから約 25 重量パーセントの量で変性フェノール樹脂を含む、請求項 1 ~ 8 のいずれかのフォーム組成物。

40

【請求項 10】

さらに、物理的発泡剤を除いた組成物の合計重量に基づいて約 3 重量パーセントから約 20 重量パーセントの量で変性フェノール樹脂を含む、請求項 1 ~ 8 のいずれかのフォーム組成物。

【請求項 11】

組成物がイソシアネートインデックス約 200 またはそれ未満を有する、請求項 1 ~ 10 のいずれかのフォーム組成物。

【請求項 12】

ポリオールが、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリカーボネート

50

ポリオール、ポリチオエーテルポリオール、ポリカプロラクトン、臭素化ポリエーテルポリオール、アクリル系ポリオール、またはこれらの2またはより多くの組み合わせから選択される、請求項1～11のいずれかのフォーム組成物。

【請求項13】

触媒が、ゲル化触媒、発泡触媒、および3量化触媒から選択される、請求項1～12のいずれかのフォーム組成物。

【請求項14】

(i)ペンタン異性体、ヒドロフルオロカーボン、ヒドロフルオロオレフィン、ヒドロクロフルオロカーボン、またはこれらの2またはより多くの組み合わせから選択される物理的発泡剤；(ii)水、ギ酸、またはこれらの2またはより多くの組み合わせから選択される化学的発泡剤；または(i)および(ii)の双方を含む、請求項1～13のいずれかのフォーム組成物。

10

【請求項15】

イソシアネート組成物が、芳香族イソシアネート、脂肪族イソシアネート、またはこれらの何らかの組み合わせから選択される、請求項1～14のいずれかのフォーム組成物。

【請求項16】

請求項1～15のいずれかのフォーム組成物から形成されたポリウレタンフォーム。

【請求項17】

フォームが10と36の間の温度において、約23mW/m・Kまたはそれ未満の初期熱伝導度を有する、請求項16のポリウレタンフォーム。

20

【請求項18】

フォームが10と36の間の温度において、約22mW/m・Kまたはそれ未満の初期熱伝導度を有する、請求項16のポリウレタンフォーム。

【請求項19】

請求項16～18のいずれかのポリウレタンフォームを含む物品。

【請求項20】

請求項1～15のいずれかの組成物を反応させてフォームを形成することを含む、ポリウレタンフォームの形成方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

30

【0001】

関連出願に対する相互参照

この出願は、「変性フェノール樹脂添加剤を含む剛性ポリウレタンフォーム」と題する2014年10月21日に出願された米国特許仮出願第62/066,554号の優先権および利益を主張し、この出願はその全体が、ここでの参照によって本書に取り込まれる。

【0002】

本技術は一般に、ポリウレタンフォーム組成物、および斯かる組成物から作成されたフォームに関する。より特定的には、本技術は変性フェノール樹脂添加剤を用いたポリウレタンフォームに関する。

40

【背景技術】

【0003】

剛性のポリウレタンおよびポリイソシアヌレートフォームは、建設業界において、絶縁材料として広く用いられている。これらのフォームは、優れた絶縁特性を示す。

【0004】

絶縁用途に用いられてよいような、在来の剛性ポリウレタンフォームは、一般に、少なくとも1つの少なくとも1つポリオールを少なくとも1つのイソシアネートと、適切な触媒、界面活性剤、水、および発泡剤の存在下に反応させることによって調製される。フォーム組成物における難燃性または硬化を改善するために、種々の組成物が調製されてきた。しかしながら、絶縁用途において使用するための、改善された熱伝達特性を有する剛性

50

ポリウレタンフォームを開発する機会はまだ残っている。

【発明の概要】

【0005】

本技術は、改善された熱伝導度を有する剛性ポリウレタンフォーム組成物を提供する。

【0006】

1つの側面において、本技術は、ポリオールまたはその混合物、イソシアネート、ポリウレタン触媒またはその混合物、界面活性剤、水、変性フェノール樹脂、任意選択的に物理的発泡剤またはその混合物、任意選択的に化学的発泡剤またはその混合物、任意選択的に難燃添加剤またはその混合物、および任意選択的に他の加工用添加剤を含む、ポリウレタンフォーム組成物を提供する。1つの実施形態においては、変性フェノール樹脂はオキシアルキル化フェノール樹脂であり、そこにおいて少なくとも30モル%のフェノール性水酸基が変性されて、樹脂に対して1級ヒドロキシル基、2級ヒドロキシル基、または双方をもたらし；そしてこの組成物は約250またはそれ未満のイソシアネートインデックスを有する。

10

【0007】

1つの実施形態においては、変性フェノール樹脂は、アルキレンオキシド、アルキレンカーボネート、またはこれらの2またはより多くの組み合わせで変性されたフェノール樹脂である。

【0008】

1つの実施形態においては、上述の実施形態のいずれかによるフォーム組成物が提供され、そこでは変性フェノール樹脂は、エチレンオキシド、エチレンカーボネート、またはこれらの組み合わせの少なくとも1つで変性されている。

20

【0009】

1つの実施形態においては、上述の実施形態のいずれかによるフォーム組成物が提供され、そこでは変性フェノール樹脂は、50モル%未満の遊離フェノール性水酸基を有する。

【0010】

1つの実施形態においては、上述の実施形態のいずれかによるフォーム組成物が提供され、そこでは変性フェノール樹脂は、約25モル%未満の遊離フェノール性水酸基を有する。

30

【0011】

1つの実施形態においては、上述の実施形態のいずれかによるフォーム組成物が提供され、そこでは変性フェノール樹脂は、約10モル%未満の遊離フェノール性水酸基を有する。

【0012】

1つの実施形態においては、上述の実施形態のいずれかによるフォーム組成物が提供され、そこでは少なくとも50モル%のフェノール性水酸基が変性されて、1級ヒドロキシル基を提供している。

【0013】

1つの実施形態においては、上述の実施形態のいずれかによるフォーム組成物が提供され、そこでは約75モル%またはより多くのフェノール性水酸基が変性されて、1級ヒドロキシル基を提供している。

40

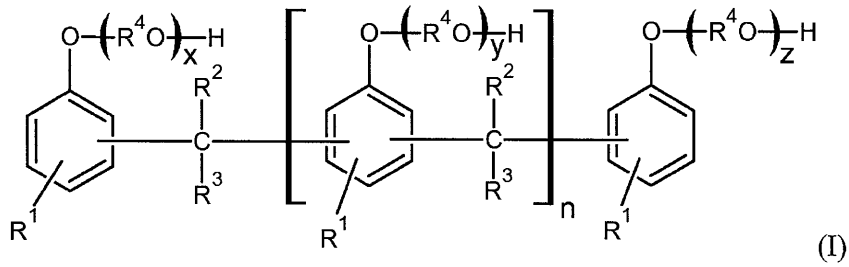
【0014】

1つの実施形態においては、上述の実施形態のいずれかによるフォーム組成物が提供され、そこでは約75モル%から約100モル%のフェノール性水酸基が変性されて、1級ヒドロキシル基を提供している。

【0015】

1つの実施形態においては、上述の実施形態のいずれかによるフォーム組成物が提供され、そこでは変性フェノール樹脂は式：

【化 1】



10

の化合物から選択され、式中、 n は約0.2から6の平均値を有し；

x 、 y および z は0から25の値を有し、ここで $x + y + z$ は0より大きく；

R^1 は独立して、水素またはアルキル基またはこれらの組み合わせからなる群より選択され；

R^2 および R^3 は独立して、水素およびアルキル基からなる群より選択され；そして

R^4 は独立して、アルキル基より選択される。

【0016】

1つの実施形態においては、上述の実施形態のいずれかによるフォーム組成物が提供され、ここでは変性フェノール樹脂は、物理的発泡剤を除く組成物の合計重量に基づき約1重量パーセントから約25重量パーセントの量で存在する。

20

【0017】

1つの実施形態においては、上述の実施形態のいずれかによるフォーム組成物が提供され、ここでは変性フェノール樹脂は、組成物の合計重量に基づき約3重量パーセントから約20重量パーセントの量で存在する。

【0018】

1つの実施形態においては、上述の実施形態のいずれかによるフォーム組成物が提供され、ここでは組成物は約200またはそれ未満のイソシアネートインデックスを有する。

【0019】

1つの実施形態においては、上述の実施形態のいずれかによるフォーム組成物が提供され、ここでは組成物は約100から約200のイソシアネートインデックスを有する。

30

【0020】

1つの実施形態においては、上述の実施形態のいずれかによるフォーム組成物が提供され、ここではポリオールは、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリチオエーテルポリオール、ポリカプロラクトン、臭素化ポリエーテルポリオール、アクリル系ポリオール、またはこれらの2またはより多くの組み合わせから選択される。

【0021】

1つの実施形態においては、上述の実施形態のいずれかによるフォーム組成物が提供され、ここでは触媒は、ゲル化触媒、発泡触媒、および3量化触媒から選択される。

【0022】

40

1つの実施形態においては、上述の実施形態のいずれかによるフォーム組成物が提供され、(i)ペンタン異性体、ヒドロフルオロカーボン、ヒドロフルオロオレフィン、ヒドロクロロフルオロカーボン、またはこれらの2またはより多くの組み合わせから選択される物理的発泡剤；(ii)水、ギ酸、またはこれらの2またはより多くの組み合わせから選択される化学的発泡剤；または(i)および(ii)の双方が含まれる。

【0023】

1つの実施形態においては、上述の実施形態のいずれかによるフォーム組成物が提供され、ここではイソシアネート組成物は、芳香族イソシアネート、脂肪族イソシアネート、またはこれらの何らかの組み合わせから選択される。

【0024】

50

1つの実施形態においては、上述の実施形態のいずれかによる組成物から形成されたフォームが提供される。上述の実施形態のいずれかにしたがって、フォームは10 から36の間の温度において、約23 mW/m・Kまたはそれ未満の初期熱伝導度を有する。

【0025】

1つの実施形態においては、上述の実施形態のいずれかによる組成物から形成されたフォームが提供され、ここではフォームは、10 から36の間の温度において、約22 mW/m・Kまたはそれ未満の初期熱伝導度を有する。

【0026】

別の側面においては、本発明は、上述の実施形態のいずれかによるフォームを含む物品を提供する。

【0027】

さらに別の側面においては、本発明は、上述の実施形態のいずれかによる組成物を反応させてフォームを形成することを含む、ポリウレタンフォームの形成方法を提供する。

【発明を実施するための形態】

【0028】

本技術は、フォーム形成性組成物および当該組成物から作成されたフォームを提供する。この組成物は、剛性フォームを提供するために使用されてよい。このフォーム組成物は：(a) ポリオール成分；(b) イソシアネート成分；(c) 触媒成分；および(d) 変性フェノール樹脂添加剤を含む。本発明の変性フェノール樹脂添加剤の使用は、例えば、良好な熱伝導度などの良好な特性を有するフォームをもたらす。

【0029】

本発明のフォーム組成物は、変性フェノール樹脂添加剤を含む。この変性フェノール樹脂はオキシアルキル化フェノール樹脂を含み、ここで樹脂中のフェノール性水酸基の1つまたはより多くはアルキル化されている。このフェノール樹脂は、フェノール性水酸基をアルキレンオキシドまたはアルキレンカーボネートでアルコキシ化することによって変性されている。適切なアルキレンオキシドの例には、限定するものではないが、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、シクロヘキサノオキシドその他、またはこれらの2またはより多くの組み合わせが含まれる。適切なアルキレンカーボネートの例には、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネートその他、またはこれらの2またはより多くの組み合わせが含まれる。また、このフェノール樹脂は、アルキレンオキシドおよびアルキレンカーボネートの組み合わせで変性されてもよい。

【0030】

フェノール樹脂は特に限定されるものではなく、特定の目的または意図する用途について所望に応じて選択してよい。1つの実施形態においては、フェノール樹脂はノボラック型の樹脂であってよい。ノボラック型の樹脂は一般に、フェノールをアルデヒドと酸触媒の存在下に反応させることによって形成されるポリオールである。ノボラック型の樹脂を調製するのに適切なフェノールの例には、限定するものではないが、フェノール、*o*-クレゾール、*m*-クレゾール、*p*-クレゾール、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、*p*-*tert*ブチルフェノール、*p*-*tert*アミルフェノール、*p*-イソプロピルフェノール、*p*-*tert*オクチルフェノール、ノニルフェノール、ドデシルフェノール、*p*-クミルフェノール、キシレノール(ジメチルフェノール)、エチルフェノール、*p*-フェニルフェノール、アルファおよびベータナフトール、レゾルシノール、メチルレゾルシノール、C15アルキルフェノールとしてカシューナッツ殻液(CNSL)のようなアルキルフェノール、*p*-クロロフェノール、*o*-プロモフェノールその他のようなハロゲン化フェノール、またはこれらの2またはより多くの組み合わせが含まれる。

【0031】

ノボラック型の樹脂を形成するのに適したアルデヒドの例には、限定するものではないが、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブチラールアルデヒ

10

20

30

40

50

ド、ベンズアルデヒド、フルフリルアルデヒド、グリオキサールその他、またはこれらの2またはより多くの組み合わせが含まれる。好ましいアルデヒドは、ホルムアルデヒドである。ノボラック型の樹脂を形成するのに用いてよい、好適な酸触媒には、限定するものではないが、シュウ酸、p-トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、塩酸、硫酸、フェノールスルホン酸、金属塩、これらの2またはより多くの混合物その他が含まれる。好適な塩基性触媒は、金属水酸化物、金属カーボネート、アミン、イミダゾールである。

【0032】

1つの実施形態においては、ノボラック樹脂は、ビスフェノールAとホルムアルデヒドの反応生成物であってよい。別の実施形態においては、ノボラック樹脂はフェノール、クレゾール、およびホルムアルデヒドの反応混合物であってよい。さらに別の実施形態においては、ノボラックポリオールは、p-tert-アミルフェノールとホルムアルデヒドの反応混合物であってよい。他の実施形態においては、ノボラック樹脂は、p-tert-ブチルフェノール、フェノール、およびホルムアルデヒドの反応混合物、あるいはp-tert-ブチルフェノール、ビスフェノールA、およびホルムアルデヒドの反応混合物であってよい。

10

【0033】

変性されるノボラック型の樹脂は、特定の目的または意図する用途について所望とするだけの、平均ヒドロキシル官能性を有してよい。このヒドロキシル官能性は、ノボラックポリオールの数平均分子量をノボラックポリオールの当量で割ることによって計算してよい。数平均分子量はゲル浸透クロマトグラフィーによって求めてよく、他方、当量は滴定されたヒドロキシル数から導いてよい。種々の実施形態において、ノボラック型の樹脂は、約2から約40、約2.5から約30、約3から約20、さらには約5から約15の平均ヒドロキシル官能性を有してよい。1つの実施形態においては、ノボラック型の樹脂は約2.5から約10、さらには約3から約8の平均ヒドロキシル官能性を有する。ここで、本明細書および請求の範囲の他の個所も同様に、数値は組み合わせて新たな、開示されていない範囲を形成してよい。

20

【0034】

1つの実施形態においては、ノボラック型の樹脂は、約150から約5,000g/モル、約300から約4,000g/モル、約500から約3,000g/モル、約1,000から約2,500g/モル、さらには約1,500から約2,000g/モルの数平均分子量を有してよい。1つの実施形態においては、ノボラック型の樹脂は、約200から約1,000g/モルの数平均分子量を有してよい。ここで、本明細書および請求の範囲の他の個所も同様に、数値は組み合わせて新たな、開示されていない範囲を形成してよい。

30

【0035】

本技術によれば、フェノール樹脂は最小限度で変性される。1つの実施形態においては、フェノール樹脂は少なくとも30%オキシアルキル化され；少なくとも40%オキシアルキル化され；少なくとも50%オキシアルキル化され；少なくとも60%オキシアルキル化され；少なくとも75%オキシアルキル化され；少なくとも85%オキシアルキル化され；さらには少なくとも90%オキシアルキル化される。すなわち1つの実施形態においては、変性ノボラック型の樹脂は、もとのフェノール樹脂に存在する約70%またはそれ未満、約60%またはそれ未満、約50%またはそれ未満、約40%またはそれ未満、約25%またはそれ未満、約15%またはそれ未満、またはさらには約10%またはそれ未満の遊離フェノール性水酸基を含む。1つの実施形態においては、変性ノボラック型の樹脂は、もとのフェノール樹脂に存在する約0%から約70%の遊離フェノール性水酸基；もとのフェノール樹脂に存在する約5%から約60%のフェノール性水酸基；もとのフェノール樹脂に存在する約10%から約50%のフェノール性水酸基；もとのフェノール樹脂に存在する約15%から約45%のフェノール性水酸基；さらにはもとのフェノール樹脂に存在する約20%から約40%のフェノール性水酸基を含む。ここで、本明細書および請求の範囲の他の個所も同様に、数値は組み合わせて新たな、開示されていない範

40

50

囲を形成してよい。ここで用いるところでは、変性フェノール樹脂の遊離のヒドロキシル基の割合、および変性の割合（例えば樹脂がオキシアルキル化される割合）は、樹脂のモル中またはモルパーセントで表現される。

【0036】

フェノール樹脂は変性されて、1級ヒドロキシル基、2級ヒドロキシル基、または1級および2級ヒドロキシル基の組み合わせをもたらすことができる。1つの実施形態においては、フェノール樹脂は変性されて、変性されたフェノール性水酸基の少なくとも50%；少なくとも60%；さらには少なくとも75%が1級アルコールであるフェノール樹脂をもたらす。1つの実施形態においては、フェノール樹脂は変性されて、フェノール性水酸基の少なくとも50%から少なくとも100%、少なくとも60%から少なくとも95%、さらには少なくとも75%から少なくとも90%が変性されて1級アルコールをもたらす、フェノール樹脂を提供する。末端に1級ヒドロキシル基を有する変性ノボラック型の樹脂は、1つの側面において、エチレンオキシド、エチレンカーボネート、またはこれらの組み合わせでフェノール基を変性することによって提供されてよい。1つの実施形態においては、ノボラック型の樹脂は変性されて、少なくとも1つの2級ヒドロキシル基を有するヒドロキシル末端化樹脂をもたらす。

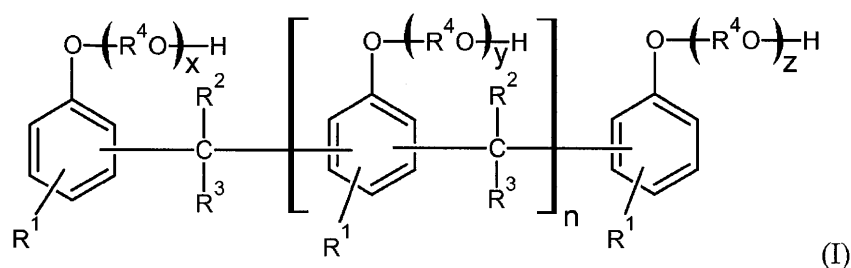
【0037】

変性フェノール樹脂は、フェノール性水酸基が、アルキレンオキシド、アルキレンカーボネート、または双方で変性されているようにして提供される。変性フェノール樹脂は、最初にフェノール化合物をアルキレンオキシド、アルキレンカーボネート、または双方でオキシアルキル化し、次いで変性されたフェノールをアルデヒドと反応させることによって調製してもよい。あるいはまた、変性フェノール樹脂は、既に形成されたノボラック型の樹脂のフェノール性水酸基をオキシアルキル化することによって調製してよい。

【0038】

アルキレンカーボネートまたはアルキレンオキシドはノボラックと反応して、化学的に変性されたノボラックポリオールを形成する。この変性ノボラックポリオールは100%アルコキシル化されているか、または幾らかのフェノール性水酸基を含んでよい。実施形態において、変性ノボラックポリオールは式：

【化2】



の化合物によって表されてよく、式中、 n は約0.2から6の平均値を有し；

x 、 y および z は0から25の値を有し、ここで $x + y + z$ は0より大きく；

R^1 は独立して、水素またはアルキル基またはこれらの組み合わせからなる群より選択され；

R^2 および R^3 は独立して、水素およびアルキル基からなる群より選択され；そして

R^4 は独立して、アルキル基より選択される。実施形態において、 n は約0.5から約4であってよく； x 、 y 、および z は独立して1から10である。アルキル基 R^2 および R^3 は、水素またはC1 - C10アルキル基から選択してよい。C1 - C10アルキル基は、直鎖または分岐鎖であってよい。アルキル基 R^4 は、C1 - C10アルキル基または混合物から選択してよく、実施形態においてはC2 - C4アルキル基または混合物からであってよい。

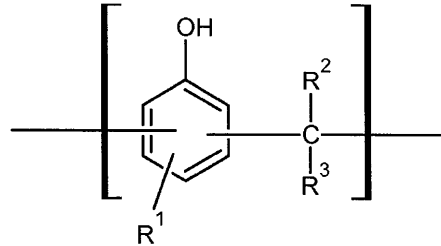
実施形態において、 R^4 のアルキル基は、アルコキシル化された樹脂が1級ヒドロキシル

基を含むようにされる。他の実施形態においては、 R^4 のアルキル基は、変性された樹脂が2級ヒドロキシル基を含むようにされてよい。

【0039】

フェノール樹脂の一部が変性されない場合、 x 、 y 、および/または z は0に等しいか、または1より小さな分数値を有する。変性フェノール樹脂が100%未満でアルコキシ化される場合、この式はさらに未変性フェノール樹脂基：

【化3】



10

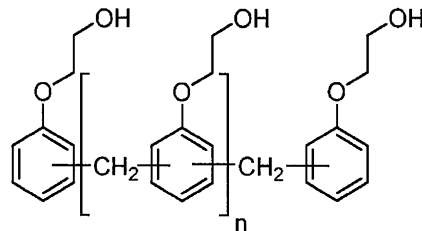
を含んでよいことが理解されるものであり、ここで R^1 、 R^2 、および R^3 は上記の通りであってよい。

【0040】

以下の非限定的な例は、ノボラックポリオールの種類々の化学構造を例示する。エチレンオキシドおよびプロピレンオキシドを付加して、より長い鎖長のアルコキシ基を生成してよいことが理解されよう。1つの実施形態においては、フェノール、ホルムアルデヒド、およびエチレンカーボネートまたはエチレンオキシドに基づく変性ノボラックポリオールは、以下の構造を有してよく、式中 n は上記の通りであってよい(100%アルコキシ化)：

20

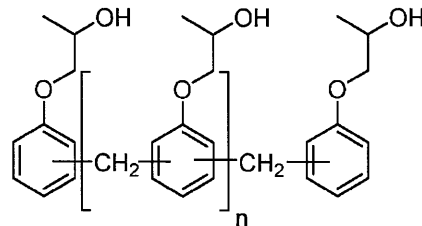
【化4】



30

1つの実施形態においては、フェノール、ホルムアルデヒド、およびプロピレンカーボネートまたはプロピレンオキシドに基づく変性ノボラックポリオールは、以下の構造を有してよく、式中 n は上記の通りであってよい(100%アルコキシ化)：

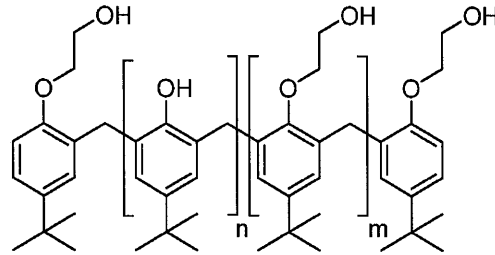
【化5】



40

1つの実施形態においては、*p*-*tert*ブチルフェノール、ホルムアルデヒド、およびエチレンカーボネートまたはエチレンオキシドに基づく変性ノボラックポリオールは、以下の構造を有してよく、式中 $n = 1$ および $m = 4$ である(アルコキシ化<100%)：

【化6】



【0041】

10

化学的に変性されたノボラックポリオールは、1から20、3から17、7から14、さらには10から13の平均ヒドロキシル官能性を有してよい。1つの実施形態においては、化学的に変性されたノボラックポリオールは、2から10の平均ヒドロキシル官能性を有してよい。1つの実施形態においては、化学的に変性されたノボラックポリオールは、3から8の平均ヒドロキシル官能性を有してよい。ここで、本明細書および請求の範囲の他の個所も同様に、数値は組み合わせで新たな、開示されていない範囲を形成してよい。

【0042】

20

フォーム組成物は変性フェノール樹脂を、系の合計重量に基づいて約1重量パーセントから約25重量パーセント；約3重量パーセントから約20重量パーセント；さらには系の合計重量に基づいて約5重量パーセントから約20重量パーセントの量で含有してよい。系の合計重量は、組成物の合計重量を加算して求め、物理的発泡剤の重量を差し引くことによって計算される。ここで、本明細書および請求の範囲の他の個所も同様に、数値は組み合わせで新たな、開示されていない範囲を形成してよい。

【0043】

フォーム組成物はまた、特定のフォーム組成物を作成するために、特にポリオール成分、イソシアネート成分、および触媒を含む剛性ポリウレタンフォームを作成するために適した成分または添加剤を含む。

【0044】

30

ポリオール成分は特に限定されるものではなく、特定の目的または意図する用途について所望に応じて選択してよい。種々の実施形態において、ポリオールは、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ヒドロキシル末端ポリオレフィンポリオールその他、またはこれらの2またはより多くの組み合わせから選択してよい。ポリオールは例えば、ポリエステルジオール、ポリエステルトリオール、ポリエーテルジオール、ポリエーテルトリオール、その他であってよい。あるいはポリオールはまた、ポリチオエーテルポリオール、ポリカプロラクトン、臭素化ポリエーテルポリオール、アクリル系ポリオールその他、またはこれらの2またはより多くの組み合わせの群から選択してよい。官能性の高いポリエーテルポリオールを用いる場合は、官能性の高いポリエーテルポリオールは、約3から約6の官能性を有してよい。スクロースまたはソルビトール開始剤といったポリオールを、官能性の小さなグリコールやアミンと混合して、ポリオールの官能性を約3.5から約5の範囲としてよい。

40

【0045】

加えて、特に適切な他のポリオールには、芳香族ポリエステルポリオールが含まれる。芳香族ポリエステルポリオールは、実質的に純粋な反応物質またはより複雑な出発物質から調製してよく、ポリエチレンテレフタレート（PET）の如きを使用してよい。加えて、ジメチルテレフタレート（DMT）プロセスの残渣を使用して、芳香族ポリエステルポリオールを形成してよい。

【0046】

芳香族ポリエステルポリオールは、ハロゲン原子を含んでよい。それは飽和でも、不飽和でもよい。芳香族ポリエステルポリオールは、少なくとも化合物の合計重量に基づいて

50

約30重量パーセント、35重量パーセント、さらには約40重量パーセントの、芳香環含量（分子当たり少なくとも1つの芳香環を含み、基の重量パーセントとして表現される）を有してよい。ここで、本明細書および請求の範囲の他の個所も同様に、数値は組み合わせて新たな、開示されていない範囲を形成してよい。有利には、少なくとも約30重量パーセントのフタル酸残渣、またはその異性体残渣を含む、酸成分を有するポリエステルポリオールが特に有用である。

【0047】

芳香族ポリエステルポリオールは、約50mg KOH/gより大きい、約100mg KOH/gより大きい、約150mg KOH/gより大きい、約200mg KOH/gより大きい、約250mg KOH/gより大きい、約300mg KOH/gより大きい、約350mg KOH/gより大きい、そしてさらには約400mg KOH/gより大きいヒドロキシル数を有してよい。ここで、本明細書および請求の範囲の他の個所も同様に、数値は組み合わせて新たな、開示されていない範囲を形成してよい。

10

【0048】

1つの実施形態においては、芳香族ポリエステルポリオールは約1より大きい、約2より大きい、約3より大きい、約4より大きい、約5より大きい、約6より大きい、約7より大きい、そしてさらには約8より大きい官能性を有する。ここで、本明細書および請求の範囲の他の個所も同様に、数値は組み合わせて新たな、開示されていない範囲を形成してよい。

20

【0049】

フォーム組成物はまた、イソシアネート組成物を含む。このイソシアネートは、少なくとも1つのイソシアネートを含んでよく、また1つより多いイソシアネートを含んでよい。イソシアネートは、芳香族イソシアネート、脂肪族イソシアネート、またはこれらの何らかの組み合わせから選択してよい。イソシアネート組成物は、ポリメリックMDIのような芳香族イソシアネートを含んでよい。イソシアネート組成物が芳香族イソシアネートを含む場合、芳香族イソシアネートは式 $R^5(NCO)_z$ に対応するものであってよく、ここで R^5 は芳香族である多価の有機ラジカル、そして z は R^5 の価数に対応する整数である。一般に、 z は少なくとも2である。

30

【0050】

イソシアネート組成物は、限定されるものではないが、1,4-ジイソシアネートベンゼン、1,3-ジイソシアネート-o-キシレン、1,3-ジイソシアネート-p-キシレン、1,3-ジイソシアネート-m-キシレン、2,4-ジイソシアネート-1-クロロベンゼン、2,4-ジイソシアネート-1-ニトロベンゼン、2,5-ジイソシアネート-1-ニトロベンゼン、m-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、2,4-トルエンジイソシアネート、2,6-トルエンジイソシアネート、2,4-および2,6-トルエンジイソシアネートの混合物、1,5-ナフタレンジイソシアネート、1-メトキシ-2,4-フェニレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4,4'-ビフェニレンジイソシアネート、3,3'-ジメチル-4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、および3,3'-ジメチルジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、4,4',4''-トリフェニルメタントリイソシアネート、ポリメチレンポリフェニレンポリイソシアネートおよび2,4,6-トルエントリイソシアネートのようなトリイソシアネート、4,4'-ジメチル-2,2'-5,5'-ジフェニルメタンテトライソシアネートのようなテトライソシアネート、トルエンジイソシアネート、2,2'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ポリメチレンポリフェニレンポリイソシアネート、これらに対応する異性体混合物、およびこれらの何らかの組み合わせを含んでよい。

30

40

【0051】

フォーム組成物はまた、1つまたはより多くの触媒、例えばゲル化触媒、発泡触媒、または3量化触媒を含む。触媒は一般に、ポリオール（主たるポリオール成分および/また

50

は変性または未変性のフェノール樹脂)とイソシアネート組成物の反応に触媒作用をもたらす。詳しくは、ゲル化触媒はヒドロキシルとイソシアネートの反応を触媒して、ウレタン結合を生成してよい。発泡触媒は水とイソシアネートの反応を促進して、尿素結合を生成してよい。3量化触媒は3つのイソシアネート基の反応を促進して、イソシアヌレート結合を形成してよい。本技術の触媒は1つまたはより多くの触媒を含んでよく、典型的には触媒の組み合わせを含む。触媒は、樹脂組成物とイソシアネート組成物の間での発熱反応を触媒してよい。触媒は一般に、発熱反応において消費されない。触媒は、技術的に知られたどのような適切な触媒、または触媒の混合物を含んでよい。適切な触媒の例には、限定するものではないが、適切な希釈剤中のアミン触媒、例えばジプロピレングリコール中のビス(ジメチルアミノエチル)エーテル;および金属触媒、例えばスズ、ビスマス、鉛その他が含まれる。含まれる場合、触媒は種々の量で含有されてよい。1つの実施形態においては、触媒は、N,N-ジメチルシクロヘキサミン(DMCHA)、N,N,N',N',N"-ペンタメチルジエチレントリアミン(PMDETA)、2,3-ジメチル-3,4,5,6-テトラヒドロピリミジンのようなアミジン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、ジメチルベンジルアミン、N-メチルモルホリン、S-エチルモルホリン、N-シクロヘキサミンのような3級アミン、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン、N,N,N',N'-テトラメチルブタンジアミン、N,N,N',N'-テトラメチルヘキサン-1,6-ジアミン、ペンタメチルジエチレントリアミン、ビス(ジメチルアミノエチル)エーテル、ビス(ジメチルアミノプロピル)ウレア、ジメチルピペラジン、1,2-ジメチルイミダゾール、1-アザビシクロ[3.3.0]オクタンおよび典型的には1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン、トリエタノールアミン、トリス(イソプロパノールアミン)、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、ジメチルエタノールアミンのようなアルカノールアミン化合物、トリス(N,N-ジメチルアミノプロピル)-s-ヘキサヒドロトリアジンなどのトリス(ジアルキルアミノアルキル)-s-ヘキサヒドロトリアジン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドなどのテトラアルキルアンモニウムヒドロキシド、水酸化ナトリウムおよび水酸化カリウムなどのアルカリ金属水酸化物、ナトリウムメトキシドおよびカリウムメトキシドなどのアルカリ金属アルコキシド、10から20の炭素原子および/または側鎖ヒドロキシル基を有する長鎖脂肪酸のアルカリ金属塩、スズ、鉄、鉛、ビスマス、水銀、チタン、ハフニウム、ジルコニウム、塩化鉄(II)、塩化亜鉛、オクタン酸鉛安定化オクタン酸スズ、酢酸スズ(II)、オクタン酸スズ(II)、エチルヘキサン酸スズ(II)、およびラウリン酸スズ(II)のような有機カルボン酸スズ(II)塩、およびジブチルスズジラウレート、ジブチルスズジアセテート、ジブチルスズマレエートおよびジオクチルスズジアセテートのような有機カルボン酸のジアルキルスズ(IV)塩、カリウム塩、オクタン酸カリウム、酢酸カリウム、およびこれらの何らかの組み合わせの群から選択される。種々の実施形態において、触媒はフォーム組成物の0.5から3、0.5から8、1から7、3から5.5、さらには3.5から4.5重量パーセントの量で含有されてよい。ここで、本明細書および請求の範囲の他の個所も同様に、数値は組み合わせて新たな、開示されていない範囲を形成してよい。

【0052】

フォーム組成物はまた、界面活性剤を含んでよい。界面活性剤は、シリコーン界面活性剤、非シリコーン界面活性剤、または両者の組み合わせであってよい。本発明では、技術的に知られたどのような界面活性剤も使用してよい。1つの実施形態においては、界面活性剤は、シリコーン界面活性剤の群から選択される。一般に、シリコーン界面活性剤は、樹脂組成物とイソシアネート組成物の反応から生成される剛性フォームの気泡の大きさ、独立気泡の量および形状を制御してよい。

【0053】

1つの実施形態においては、界面活性剤は、ノニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、両性界面活性剤、およびこれらの組み合わせを含んでよい。種々の実施形態において、界面活性剤は、限定するものではないが、ポリオキシアルキ

レンポリオール界面活性剤、アルキルフェノールエトキシレート界面活性剤、およびこれらの組み合わせを含んでよい。1つの実施形態においては、スルホン酸の塩、たとえばオレイン酸、ステアリン酸、ドデシルベンゼンジスルホン酸またはジナフチルメタンジスルホン酸、およびリシノール酸のアルカリ金属塩および/またはアンモニウム塩、シロキサンオキシアルキレンコポリマーおよび他のオルガノポリシロキサン、オキシエチル化アルキルフェノール、オキシエチル化脂肪族アルコール、パラフィン油、ヒマシ油、ヒマシ油エステル、およびリシノール酸エステルのようなフォーム安定化剤、ならびに脂肪族アルコール、ジメチルポリシロキサンおよびこれらの組み合わせのような気泡調整剤を含んでよい。1つの実施形態においては、フォーム組成物はN i a x登録商標L - 6 9 0 0を含んでよい。

10

【0054】

界面活性剤が樹脂組成物に含有される場合、界面活性剤は、適切などのような量で存在していてもよい。種々の実施形態において、界面活性剤は、フォーム組成物の0.5から3、1から3、または約2重量パーセントの量で存在する。ここで、本明細書および請求の範囲の他の個所も同様に、数値は組み合わせで新たな、開示されていない範囲を形成してよい。

【0055】

フォーム組成物はまた、非シリコーン界面活性剤をも含有してよい。非シリコーン界面活性剤は、シリコーン界面活性剤と一緒に、または単独で使用してよい。本発明では、技術的に既知のどのような界面活性剤も使用してよい。よって、界面活性剤は、ノニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、両性界面活性剤、およびこれらの組み合わせを含んでよい。種々の実施形態において、界面活性剤はポリオキシアルキレンポリオール界面活性剤、アルキルフェノールエトキシレート界面活性剤、およびこれらの組み合わせを含んでよいが、これらに限定されるものではない。界面活性剤が樹脂組成物に含まれる場合、界面活性剤は、適切などのような量で存在していてもよい。

20

【0056】

フォーム組成物はまた、1つまたはより多くの発泡剤を含んでよく、これには、限定するものではないが、物理的発泡剤、化学的発泡剤、およびこれらの何らかの組み合わせが含まれる。1つの実施形態においては、発泡剤は物理的発泡剤および共化学的発泡剤の両者を含んでよく、そして発泡剤はフォーム組成物中に含まれてよい。物理的発泡剤は典型的には、樹脂組成物および/またはイソシアネートと化学的に反応して発泡ガスを提供するものではない。物理的発泡剤は気体または液体であってよい。液体の物理的発泡剤は加熱された場合に蒸発して気体となり、冷却された場合に液体に戻るものでよい。物理的発泡剤は、剛性ポリウレタンフォームの熱伝導度を低減させてよい。この発泡剤には、限定するものではないが、塩化メチレン、アセトン、および液体二酸化炭素、ハロゲン化炭化水素やアルカンのような脂肪族および/または環状脂肪族炭化水素、アセタール、水、アルコール、グリコール、ギ酸、およびこれらの何らかの組み合わせを含んでよい。実施形態において、組成物は、水、ギ酸、またはこれらの組み合わせから選択される化学的発泡剤を含む。

30

【0057】

種々の実施形態において、発泡剤ペンタン異性体、ヒドロフルオロカーボン、n - ペンタンなどを含むアルカンのような揮発性非ハロゲン化C₂ - C₇炭化水素、アルケン、6までの炭素原子を有するシクロアルカン、ジアルキルエーテル、シクロアルキレンエーテルおよびケトン、およびヒドロフルオロカーボン、C₁ - C₄ヒドロフルオロカーボン、ブタン、イソブタン、2, 3 - ジメチルブタン、n - およびイソペンタン、n - およびイソヘキサン、n - およびイソヘプタン、n - およびイソオクタン、n - およびイソノナン、n - およびイソデカン、n - およびイソウンデカン、ならびにn - およびイソドデカン等の直鎖または分岐鎖アルカンのような揮発性非ハロゲン化炭化水素、1 - ペンテン、2 - メチルブテン、3 - メチルブテン、および1 - ヘキセン等のアルケン、シクロブタン、シクロペンタン、およびシクロヘキサン等のシクロアルカン、ジメチルエーテル、ジエチ

40

50

ルエーテル、メチルエチルエーテル、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ジビニルエーテル等の直鎖および/または環状エーテル、テトラヒドロフランおよびフラン、アセトン、メチルエチルケトンおよびシクロペンタノンのようなケトン、これらの異性体、ジフルオロメタン(HFC-32)、1,1,1,2-テトラフルオロエタン(HFC-134a)、1,1,2,2-テトラフルオロエタン(HFC-134)、1,1-ジフルオロエタン(HFC-152a)、1,2-ジフルオロエタン(HFC-142)、トリフルオロメタン、ヘプタフルオロプロパン(R-227a)、ヘキサフルオロプロパン(R-136)、1,1,1-トリフルオロエタン、1,1,2-トリフルオロエタン、フルオロエタン(R-161)、1,1,1,2,2-ペンタフルオロプロパン、ペンタフルオロプロピレン(R-2125a)、1,1,1,3-テトラフルオロプロパン、1,1,1,3,3-ペンタフルオロ-n-ブタン、および1,1,1,3,3-ペンタフルオロペンタン(245fa)、その異性体、1,1,1,2-テトラフルオロエタン(HFC-134a)、その異性体、およびこれらの組み合わせなどのヒドロフルオロカーボンから選択してよい。種々の実施形態において、発泡剤はさらに、1,1,1,3,3-ペンタフルオロペンタン(245fa)またはHFC-245fa、365MFC、227ea、および134aの組み合わせとして規定してよい。代替的な実施形態においては、発泡剤さらに365MFCとして規定してよく、これは227eaとブレンドされてよい。

【0058】

種々の実施形態において、発泡剤は、フォーム組成物の0.1から20、1から18、4から16、7から14、9から12、または10から11重量パーセントの量で存在してよい。ここで、本明細書および請求の範囲の他の個所も同様に、数値は組み合わせで新たな、開示されていない範囲を形成してよい。一般に、発泡剤および/または水の量は、剛性フォームに望ましい密度および樹脂組成物中での発泡剤の溶解度に基づいて選択してよい。コストを低減させるため、発泡剤の使用量は最小限とすることが望ましいであろう。

【0059】

フォーム組成物はまた、架橋剤および/または鎖延長剤を含んでよい。架橋剤は、限定するものではないが、追加のポリオール、アミン、およびこれらの何らかの組み合わせを含んでよい。架橋剤がフォーム組成物中に含有される場合には、架橋剤は適切などのような量で存在していてもよい。本技術での使用が考えられる鎖延長剤には、限定するものではないが、ヒドラジン、1級および2級ジアミン、アルコール、アミノ酸、ヒドロキシ酸、グリコール、およびこれらの組み合わせを含んでよい。使用が考えられる具体的な鎖延長剤には、限定するものではないが、モノおよびジエチレングリコール、モノおよびジプロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ジエチレングリコール、メチルプロピレンジオール、モノ、ジ、およびトリエタノールアミンN-N'-ビス-(2-ヒドロキシ-プロピルアニリン)、トリメチロールプロパン、グリセリン、ヒドロキノンビス(2-ヒドロキシエチル)エーテル、4,4'-メチレン-ビス(2-クロロアニリン、ジエチルトルエンジアミン、3,5-ジメチルチオ-トルエンジアミン、ヒドラジン、イソホロンジアミン、アジピン酸、シラン、およびこれらの何らかの組み合わせが含まれる。

【0060】

フォーム組成物はまた、1つまたはより多くの添加剤を含んでよい。適切な添加剤には、限定するものではないが、非反応性難燃剤(例えば種々のホスフェート、種々のホスホネート、トリエチルホスフェート、トリクロロプロピルホスフェート、トリフェニルホスフェート、またはジエチルエチルホスホネート、トリス(2-クロロエチル)ホスフェート、トリスエチルホスフェート、トリス(2-クロロプロピル)ホスフェート、トリス(1,3-ジクロロプロピル)ホスフェート、ジアンモニウムホスフェート、種々のハロゲン化芳香族化合物、酸化アンチモン、アルミナ3水和物、ポリ塩化ビニル、およびこれら

の何らかの組み合わせ)、水酸基フリー/非反応性難燃剤、連鎖停止剤、不活性希釈剤、アミン、消泡剤、脱泡剤、湿潤剤、表面改質剤、ワックス、不活性無機フィラー、モレキュラーシーブ、反応性無機フィラー、チョップドガラス、ガラスマットのような他の種類のガラス、加工用添加剤、表面活性剤、接着促進剤、酸化防止剤、染料、顔料、紫外線安定剤、チキソトロップ剤、老化防止剤、帯電防止添加剤、潤滑剤、カップリング剤、溶剤、レオロジー促進剤、気泡開放剤、剥離添加剤、およびこれらの組み合わせが含まれる。フォーム組成物には、これらの1つまたはより多くの添加剤がどのような量で存在していてもよい。

【0061】

フォーム組成物に加えて、本技術はまた、フォームの形成方法、および表面上にフォームを形成する方法を提供する。

10

【0062】

剛性フォームの形成方法は典型的には、変性ノボラック樹脂、ポリオール、およびイソシアネート組成物を組み合わせる工程を含む。最も典型的には、ポリオールおよびイソシアネート組成物は、イソシアネートインデックスが約250またはそれ未満となるように組み合わせられる。実施形態においては、イソシアネートインデックスは約225またはそれ未満;約200またはそれ未満;約150またはそれ未満;約125またはそれ未満;約100またはそれ未満;さらには約90またはそれ未満である。実施形態においては、イソシアネートインデックスは約90から約250、約95から約240、約100から約200、約115から約180、さらには約125から約165である。1つの実施形態においては、イソシアネートインデックスは約90から約225;さらには約100から約200である。ここで、本明細書および請求の範囲の他の個所も同様に、数値は組み合わせる新たな、開示されていない範囲を形成してよい。当業者は、フォームがポリウレタンフォームまたはポリイソシアヌレート化されたフォームであってよいことを理解するであろう。イソシアネートインデックスが約250であるフォームは典型的には、ポリイソシアヌレートフォームの範疇に属する。しかしながら、ポリウレタンフォームをポリイソシアヌレートフォームから線引きするインデックスの絶対値はないことが理解されるであろう。

20

【0063】

表面上に剛性フォームを形成する方法は、成分を組み合わせるフォーム混合物を形成する工程を含んでよい。一般に、この組み合わせを行う工程は、スタティックミキサー、衝突混合チャンバー、または混合ポンプのような混合装置内で行われてよい。1つの実施形態においては、混合工程はスタティック混合管中で行われる。代替的には、フォーム組成物とイソシアネート組成物はスプレーノズルで組み合わせられる。

30

【0064】

1つの実施形態において、成分は、典型的には1から5 p s iの圧力を有する空気流と組み合わせられる。イソシアネート組成物はこの空気流と、フォーム組成物との組み合わせより前に組み合わせられてよい。代替的には、ポリオールと変性ノボラック型の樹脂が、イソシアネート組成物との組み合わせよりも前に、空気流と組み合わせられてよい。さらに、これらの成分は同時に空気流と組み合わせられてもよい。空気流は、混合を助け、フォーム混合物の均一な噴霧と分散を促進すると考えられる。

40

【0065】

成分は表面上にある時に、または表面とは離れて組み合わせられてよい。1つの実施形態において、成分は、スプレーガンのヘッド内または組成物が適用されている表面の上側の空気中で組み合わせられてよい。成分は、技術的に既知のどのような方法によって組み合わせ、表面に適用されてもよく、それには噴霧、浸漬、注入、コーティング、塗布その他が含まれる。

【0066】

本技術は、剛性ポリウレタンフォーム(「剛性フォーム」)を提供する。剛性フォームは連続気泡または独立気泡でよく、またフォームが良好な熱安定性、低密度での高い圧縮

50

強度、低い熱伝導度、および良好なバリア特性を有することができるように、高度に架橋した重合構造を有してよい。典型的には、本技術の剛性フォームは、室温（およそ 23 ± 2 （およそ華氏 73.4 ± 3.6 度））より高いガラス転移温度を有してよく、典型的には室温で剛性である。一般に、フォームはそのガラス転移温度またはそれ未満において、特にその貯蔵弾性率のガラス領域において剛性である。剛性フォームは、約 10 から約 $1,100 \text{ kg/m}^3$ 、約 50 から約 $1,000 \text{ kg/m}^3$ 、約 100 から約 850 kg/m^3 、約 250 から約 650 kg/m^3 、さらには約 350 から約 500 kg/m^3 の密度を有してよい。1つの実施形態においては、剛性フォームは、約 10 から約 50 kg/m^3 の密度を有してよい。ここで、本明細書および請求の範囲の他の個所も同様に、数値は組み合わせて新たな、開示されていない範囲を形成してよい。

10

【0067】

フォーム混合物は、例えば、煉瓦、コンクリート、石造り、乾式壁、石膏ボード、漆喰、金属、石材、木材、プラスチック、ポリマー複合体、またはこれらの何らかの組み合わせなど、どのような適切な表面に対して適用してもよい。加えて、表面は型の表面であってよく、従って剛性フォームは型の中に形成されてよい。

【0068】

得られた剛性フォームは、スラブストック、モールディング、または充填キャビティの形態で使用してよい。充填キャビティは、例えば、パイプ、断熱壁、断熱外殻構造であってよい。剛性フォームは、噴霧されたフォーム、発泡されたフォーム、または連続的に製造された積層製品或いは不連続的に製造された積層製品であることができ、限定するものではないが、ハードボード、石膏ボード、プラスチック、紙、金属、またはこれらの組み合わせと共に形成された積層物または積層製品が含まれる。

20

【0069】

フォーム混合物は、1から 30 lbs/分 の噴霧速度、5から 25 lbs/分 の速度、そしてさらには5から 20 lbs/分 の速度で噴霧してよい。また、フォーム混合物は一般に、 3000 psi より低い圧力で噴霧されてよい。ここで、本明細書および請求の範囲の他の個所も同様に、数値は組み合わせて新たな、開示されていない範囲を形成してよい。

【0070】

種々の実施形態において、フォーム混合物は単一パスで噴霧されてよく、そこから形成される剛性フォームが、1から10インチ、2から8インチ、3から7インチ、4から6インチ、4から5インチ、さらには6から9インチの（単一パス）厚みを、最低限のまたは目に見える変色および/またはスコーチなしに有するようにされる。ここで、本明細書および請求の範囲の他の個所も同様に、数値は組み合わせて新たな、開示されていない範囲を形成してよい。

30

【0071】

本技術の実施形態に従って調製される剛性フォームは、ここに開示された変性フェノール樹脂添加剤を含まないフォームと比較したときに、改善された加工性を示しうる。本発明のフォームは、低減された欠陥を示してよく、それには限定するものではないが、収縮および変形の低減が含まれる。この特性は、サンドイッチパネルの製造において有用でありうる。サンドイッチパネルは、剛性フォームの少なくとも1つの比較的平面的な層（すなわち2つの全体的で大きな寸法と1つの小さな寸法を有する層）と、その大きな寸法のそれぞれの側に面した、各側あたり少なくとも1つの、箔またはより厚い金属の層その他の構造提供材料である、可撓性または剛性材料の層を含んでよい。こうした層は、幾つかの実施形態においては、フォームの形成の際に基材として役立つよい。

40

【0072】

加えて、上述した方法において上記の成分から製造されたフォーム混合物は、改善された熱伝導度を有してよい。特に、末端に1級ヒドロキシル基を有する変性ノボラック樹脂のような変性フェノール樹脂を用いた本発明の組成物は、変性ノボラック樹脂を持たない類似のフォーム組成物に対し、フォーム組成物の熱伝導度を低減させうる。1つの実施形

50

態においてこのフォームは、10 と 36 の間の温度で測定して、約 25 mW / m · K またはそれ未満；約 24 mW / m · K またはそれ未満；約 23 mW / m · K またはそれ未満；約 22 mW / m · K またはそれ未満；約 21 mW / m · K またはそれ未満；さらには約 20 mW / m · K またはそれ未満までの初期熱伝導度を有してよい。例えば1つの実施形態においては、物理的発泡剤を除いたフォーム組成物の合計量に対して、約 15 % の化学変性されたノボラック樹脂を使用することにより、初期熱伝導度について 0.8 mW / m · K を超える利点が得られる。

【0073】

上述したフォーム組成物を含む剛性フォームは、以下の実施例を参照してさらに理解されるであろう。

【実施例】

【0074】

以下の表に記載した配合に従って、剛性ポリウレタンフォームを調製した。このフォームは最初に、異なるポリオールと、難燃剤と、触媒と、水と、界面活性剤と、そしてフェノール樹脂とを含む樹脂ブレンドを適宜、1リットルのプラスチック製カップ中で作成することによって調製した。十分な型の充填を行うために適切な重量が使用され、報告された実験においては、使用に必要な成分のグラム数を得るために、表2の配合に対して1.7の倍率を用いた。ペンタンが物理的発泡剤として使用され、この樹脂ブレンドに対して添加されて目標重量とされ、次いでこの混合物は、均質な予混合ブレンドが得られるまで、スパチュラで穏やかに混合された。混合中の蒸発によって失われた少量を補うために、追加のペンタンを添加した。必要な重量が達せられ、安定して維持されるまで、この手順を繰り返した。

【0075】

所要量のイソシアネートを別のカップに予め計量し、ポリオール - ペンタン予混合物を入れたカップに迅速に添加した。この反応性ブレンドは、6cmの円形プロペラを備えた高エネルギーの機械式ミキサーを用いて、4000rpmで5秒間さらに混合した。この反応混合物は直ちに、30cm x 30cmで厚みが6cmの正方形の金属製の型の一方の側に沿って注入し、クリームタイムを測定した。型は混合の少なくとも1時間前に45に予熱し、その内側表面は、この化学物質を重量測定するより前に、気密なアルミニウム外装で被覆した。型を閉じ、フォームを型の注入側から反対側に向けて、主たる流動方向として膨張させた。15分で脱型した後、外装で被覆された剛性フォームのブロックが得られた。カップに残っていた反応性材料から、ゲル化時間を測定した。

【0076】

外装を備えた状態で、フォームブロックを室温で24時間保持した。次いで、20cm x 20cm x 4cmの寸法の熱伝導度測定用の部片を、ブロックの中央から切り出した。この部片は、フォームのコア密度測定と、FOX Lasercomp 200熱流計を用いた10 と 36 の間での熱伝導度測定に使用した。記録された値を、初期熱伝導度と称する。

【0077】

圧縮測定用に、第2の同様なブロックを製造した。このブロックから、室温における少なくとも48時間の硬化時間の後に、5cm x 5cm x 5cmの大きさの4つのコアフォーム部片を、ブロックの真ん中から切り出した。これらのうち2つは、ブロックの注入側から反対側として規定した流れ方向に平行な軸に沿い、圧縮について試験した。他の2つは、流れに垂直な軸に沿った圧縮について試験した。圧縮硬度または圧縮強度は、10%の圧縮力として記録され、kPaで表現され、これら2つの部片の圧縮の平均値を、試験方向のそれぞれについて報告した。

【0078】

対照のフォーム組成物は、変性ノボラック樹脂を含まなかった。実施例1~5は変性ノボラック型の樹脂を含み、その90%より多いフェノール性水酸基が変性されていた。実施例1~4は、エチレンオキシドまたはエチレンカーボネートを用いて、1級ヒドロキシ

10

20

30

40

50

ル基を有する変性ノボラックをもたらした。実施例 5 は、プロピレンオキシドで変性されたノボラックを用いて、2 級ヒドロキシル基を有するノボラックを与えた。表 1 は、変性フェノール樹脂の特性を明らかにしている。

【表 1】

	変性前のフェノール樹脂		変性の種類	希釈剤	得られた樹脂組成物	
	OH官能性	数平均分子量 Mn (g/モル)			OH価 (mg KOH/g)	TEP含有量 (%)
変性フェノール樹脂混合物 1	3	314	エチレンカーボネート付加	TEP	290	27.6
変性フェノール樹脂混合物 2	3	314	エチレンカーボネート付加	TEP	290	27
変性フェノール樹脂混合物 3	3	314	エチレンオキシド付加	TEP	261	42.4
変性フェノール樹脂混合物 4	6	630	エチレンカーボネート付加	TEP	250	40
変性フェノール樹脂混合物 5	3	314	プロピレンオキシド付加	TEP	232	34.1

10

20

30

40

【表 2】

	対照の フォーム	実施例 1 (EC >90%)	実施例 2 (EC >90%)	実施例 3 (EC >90%)	実施例 4 (EC >90%)	実施例 5 (EC >90%)
配合						
ポリエーテルポリオール (Voranol ^{登録商標} RN 411)	37.4	31.7	31.6	30.8	8.4	32.7
ポリエステルポリオール (Stepanpol ^{登録商標} PS 2412)	9.3	7.9	7.9	7.7	33.6	8.2
臭素化 ポリエーテルポリオール (Ixol ^{登録商標} B251)	23.4					
トリエチルホスフェート (TEP)	23.4	11.5	11.9	0.0	2.1	6.9
触媒 1: DMCHA (Niax ^{登録商標} C-8)	2.8					
触媒 2: PMDETA (Niax ^{登録商標} C-5)		0.48	0.40	0.38	0.42	0.41
触媒 3: Niax ^{登録商標} K-Octoate	0.9	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
水	0.9	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
界面活性剤: Niax ^{登録商標} L-6900	1.9	1.6	1.6	1.5	1.7	1.6
ノボラック樹脂 1 (27.6% TEP)		45.2				
ノボラック樹脂 2 (27% TEP)			45.1			
ノボラック樹脂 3 (42.4% TEP)				58.1		
ノボラック樹脂 4 (40 % TEP)					52.1	
ノボラック樹脂 5 (34.1% TEP)						48.6
ポリオール成分の合計	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
発泡剤 (N-ペンタン)	7.3	7.5	7.5	7.7	7	7.3
Suprasec ^{登録商標} 2085 (ポリメリック MDI イソシアネート)	108.4	115.1	114.6	120	105	110.2
イソシアネートインデックス	140	140	140	140	140	140
% 液体 FR/系の合計	11.2	11.2	11.2	11.2	11.2	11.2
% フェノール樹脂/系の合計	0	15.2	15.3	15.2	15.3	15.3
% フェノール樹脂/ポリオール混合物	0	32.8	32.9	33.5	31.3	32.0
反応性						
クリームタイム (秒)	8	9	10	10	10	10
ゲル化時間 (秒)	38	39	40	42	41	44
フォーム特性						
成型パネルのコア密度 (kg/m ³)	54.2	53.6	54.6	56.9	53.6	52.3
初期熱伝導度						
ラムダ 10~36°C (mW/m•K)	23.85	23.09	22.93	22.57	21.94	23.65
圧縮強度 10% (kPa)						
流れに平行	275	314	330	388	417	278
流れに垂直	298	323	368	330	232	276

【 0 0 7 9 】

表 1 および 2 のデータは、多数の配合物およびそれらの化学的特性を示している。

【 0 0 8 0 】

本技術の実施形態を以上に記載したところであり、この明細書を読し理解した他者には、修正および変更が想起されうる。以下の特許請求の範囲は、請求項またはその均等物の範囲内に含まれる限り、すべての修正および変更を含むことを意図している。

10

20

30

40

50

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US2015/056562
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC(B) - C08L 75/04 (2015.01) CPC - C08L 75/04 (2015.12) According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC(B) - C08G 18/00, 18/48, 65/08, 65/26; C08J 9/00; C08L 75/04 (2015.01) CPC - C08G 18/00, 18/48, 65/08, 65/26; C08J 9/00; C08L 75/04 (2015.12) Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched USPC - 521/50, 51, 137, 155; 528/31; IPC(B) - C08G 18/00, 18/48, 65/08, 65/26; C08J 9/00; C08L 75/04; CPC - C08G 18/00, 18/48, 65/08, 65/26; C08J 9/00; C08L 75/04 (keyword delimited) Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) Orbit, Google Patents, Google Scholar. Search terms used: polyurethane, phenol, resin, rigid, foam.		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 609 982 A1 (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC) 10 August 1994 (10.08.1994) entire document	1-10
Y	US 8,436,064 B2 (BROWN et al) 07 May 2013 (07.05.2013) entire document	1-10
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 11 December 2015		Date of mailing of the international search report 11 JAN 2016
Name and mailing address of the ISA/ Mail Stop PCT, Attn: ISA/US, Commissioner for Patents P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450 Facsimile No. 571-273-8300		Authorized officer Blaine R. Copenheaver PCT Helpdesk: 571-272-4300 PCT OSP: 571-272-7774

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US2015/056562

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. Claims Nos.: 11-20
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

フロントページの続き

(51) Int.Cl.

F I

テーマコード(参考)

C 0 8 G 101:00

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

(72) 発明者 シャファンジョン, ピエール

ドイツ連邦共和国 5 1 3 7 7 レバークーゼン, テオドール - ホイス - リンク・1

(72) 発明者 シュレーター, ステファン

ドイツ連邦共和国 4 5 2 5 9 エッセン, リンダウホーヘ・3 5

F ターム(参考) 4J033 CA02 CA12 CA32 HA02 HA12 HA22 HB01
 4J034 BA07 BA08 CA04 CA05 CA15 CA24 CB03 CB04 CB07 CC02
 CC05 CC09 CC12 CC61 CC62 CC65 CE03 DA01 DB03 DC02
 DC25 DC43 DF01 DF12 DF22 DF35 DG02 DG15 DJ12 DP18
 DR01 HA01 HA06 HA07 HA08 HA09 HB05 HB11 HB17 HC12
 HC13 HC61 HC64 HC65 HC67 HC71 HC73 KA01 KB02 KB03
 KB05 KC02 KC08 KC16 KC17 KC18 KD03 KD04 KD07 KD11
 KD12 KD25 KE01 KE02 NA02 NA03 NA06 NA07 NA08 QA01
 QB01 QB13 QB14 QB16 QB19 QC01 QD03 RA05 RA10 RA11
 RA15