

(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2016-515660

(P2016-515660A)

(43) 公表日 平成28年5月30日(2016.5.30)

(51) Int.Cl. F I テーマコード (参考)  
**C08J 9/32 (2006.01)** C08J 9/32 4F074

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 22 頁)

(21) 出願番号	特願2016-508108 (P2016-508108)	(71) 出願人	508020155
(86) (22) 出願日	平成26年4月14日 (2014.4.14)		ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア
(85) 翻訳文提出日	平成27年12月14日 (2015.12.14)		ア
(86) 国際出願番号	PCT/EP2014/057472		BASF SE
(87) 国際公開番号	W02014/170243		ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン (番地なし)
(87) 国際公開日	平成26年10月23日 (2014.10.23)		D-67056 Ludwigshafen, Germany
(31) 優先権主張番号	13163710.0	(74) 代理人	100100354
(32) 優先日	平成25年4月15日 (2013.4.15)		弁理士 江藤 聡明
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)	(72) 発明者	シュタインケ, トビアス ハイנטツ
			ドイツ, 67346 シュパイアー, フィートリフトシュトラッセ 35ベール

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 核に少なくとも一種の活性及び／又は有効物質を有し、並びにメラミンホルムアルデヒド樹脂の殻を有する微粒子を含むメラミンホルムアルデヒド発泡体

## (57) 【要約】

本発明は、無機化合物、潜熱アキュムレータ、難燃剤、界面活性剤、洗剤、染料、香料、殺生作用物質、膨張剤、疎水化剤、接着剤、触覚又は汚れ脱離挙動に影響を与える物質、ホルムアルデヒド捕捉剤、室内空気質改善物質、スキンケア製品及び組成物、研磨剤、及びそれらの混合物からなる群から選択される少なくとも一種の活性及び／又は有効物質を含む核を有し、少なくとも一種のメラミンホルムアルデヒド樹脂を含む殻を有する微粒子を含むメラミンホルムアルデヒド発泡体、それらの製造方法及びそれらの使用方法に関する。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

無機化合物、潜熱アキュムレータ、難燃剤、界面活性剤、洗剤、染料、香料、殺生作用物質、膨張剤、疎水化剤、接着剤、触覚又は汚れ脱離挙動に影響を与える物質、ホルムアルデヒド捕捉剤、室内空気質改善物質、スキンケア製品及び組成物、研磨剤、並びにそれらの混合物からなる群から選択される少なくとも一種の活性及び/又は有効物質を含む核を有し、

かつ、少なくとも一種のメラミンホルムアルデヒド樹脂を含む殻を有する微粒子を含むメラミンホルムアルデヒド発泡体。

## 【請求項 2】

前記微粒子が、 $100\mu\text{m} \sim 1000\mu\text{m}$ の範囲の平均粒径 ( $D_{50}$ 、体積平均、マルバーン社、フラウンホーファー回折) を有することを特徴とする請求項 1 に記載のメラミンホルムアルデヒド発泡体。

## 【請求項 3】

前記発泡体の製造用に使用されるメラミンホルムアルデヒド初期縮合物に関して、前記微粒子の量が  $0.1 \sim 60$  質量%であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のメラミンホルムアルデヒド発泡体。

## 【請求項 4】

前記微粒子が、前記発泡体の構造の連続気泡気孔内に埋められることを特徴とする請求項 1 ~ 3 の何れか 1 項に記載のメラミンホルムアルデヒド発泡体。

## 【請求項 5】

前記微粒子の前記殻が、メラミンホルムアルデヒド樹脂からなることを特徴とする請求項 1 ~ 4 の何れか 1 項に記載のメラミンホルムアルデヒド発泡体。

## 【請求項 6】

少なくとも工程 a) 及び b) :

a) 少なくとも一種のメラミンホルムアルデヒド初期縮合物、前記核に少なくとも一種の活性及び/又は有効物質を含み、少なくとも一種のメラミンホルムアルデヒド樹脂を含む殻を有する微粒子、並びに、任意に他の添加剤を含む混合物を加熱して発泡体を得る工程、及び

b) 工程 a) で得られる発泡体を乾燥させる工程を含むことを特徴とする請求項 1 ~ 5 の何れか 1 項に記載のメラミンホルムアルデヒド発泡体の製造方法。

## 【請求項 7】

前記初期縮合物中のメラミンに対するホルムアルデヒドのモル比が、 $1.3 \sim 5$  の範囲であることを特徴とする請求項 6 に記載の方法。

## 【請求項 8】

前記微粒子が、 $100\mu\text{m} \sim 1000\mu\text{m}$ の範囲の平均粒径 ( $D_{50}$ 、体積平均、マルバーン社、フラウンホーファー回折) を有することを特徴とする請求項 6 又は 7 に記載の方法。

## 【請求項 9】

建築物、車両、鉄道、船舶、及び航空機の建造、及び宇宙旅行における防音及び/又は断熱のための、並びに座席のパッド用のクッション材としての請求項 1 ~ 5 の何れか 1 項に記載のメラミンホルムアルデヒド発泡体の使用。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、無機化合物、潜熱アキュムレータ、難燃剤、界面活性剤、洗剤、染料、香料、殺生作用物質、膨張剤、疎水化剤、接着剤、触覚又は汚れ脱離挙動に影響を与える物質、ホルムアルデヒド捕捉剤、室内空気質改善物質、スキンケア製品及び組成物、研磨剤、

10

20

30

40

50

及びそれらの混合物からなる群から選択される少なくとも一種の活性及び/又は有効物質を含む核を有する微粒子を含むメラミンホルムアルデヒド発泡体と、このメラミンホルムアルデヒド発泡体の製造方法と、建築物、車両、鉄道、船舶、航空機建造、及び宇宙旅行における防音及び/又は断熱のための、並びに座席のパッド用のクッション材としてのその使用に関する。

【背景技術】

【0002】

EP - A - 17 672 及び EP - 37 470 は、メラミンホルムアルデヒド縮合生成物を主原料とする発泡体及び、その製造方法を既に開示している。

【0003】

微粒子を有するそのような発泡体を与えることも知られている。微粒子は、活性又は有効物質、例えば、潜熱蓄熱媒体として作用し、メラミンホルムアルデヒド発泡体の断熱特性を向上させる物質又は、他の嗅覚若しくは殺生作用物質を含んでもよく、それらは、中空微粒子壁の破壊と同時に放出され、特に、所定の目的のための特定の有効性を生じさせる。同様に、カプセル化及びその後の疎水性物質、例えばシリコンオイルを放出することによって、発泡体構造を疎水化させることが可能である。

【0004】

EP 2531551A1 は、例えば、0.5 ~ 100  $\mu\text{m}$  の中央粒径を有するマイクロカプセルを含むメラミンホルムアルデヒド発泡体を記載している。これらのマイクロカプセルは、好ましくは発泡体構造の節点 (nodal points) 又は支柱 (struts) 内に取り込まれる。

【0005】

EP 2501749A1 は、70 ~ 250  $\mu\text{m}$  の中央粒径を有する膨張された微粒子を含むメラミンホルムアルデヒド発泡体を記載している。微粒子は、好ましくは発泡体構造の細孔内に取り込まれる。細孔内への取り込みは、多段階の製造工程によって実現され、メラミンホルムアルデヒド発泡体は第1工程で製造され、微粒子は、さらなる第2の含浸工程で発泡体中に取り込まれる。

【0006】

WO 2012 / 156345A1 は、微粒子を含むメラミンホルムアルデヒド発泡体を開示しており、これらの微粒子は、任意に活性及び/又は有効物質を含む。微粒子は、260 ~ 490  $\mu\text{m}$  ( $D_{50}$ 、体積平均、マルバーン社、フラウンホーファー回折) の平均粒径を有する。これらの微粒子の殻のための好適なポリマーは、ポリウレタン、エポキシ樹脂、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアクリレート、ポリアミド、又はそれらの混合物であってもよい。

【0007】

しかしながら、発泡体構造の節点又は支柱への取り込みは、特に、高い微粒子の充填量で、発泡工程及び/又は発泡体の機械的特性の欠陥と関連付けられることができる。その後の発泡体の含浸は、さらに必要な工程であり、他方で、発泡体に微粒子を取り込み、固定することは、充填量が増加するにつれて困難である。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】 EP - A - 17 672

【特許文献2】 EP - 37 470

【特許文献3】 EP 2531551A1

【特許文献4】 EP 2501749A1

【特許文献5】 WO 2012 / 156345A1

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

10

20

30

40

50

従って、本発明によって処理される問題は、少なくとも一種の活性及び／又は有効物質を含む微粒子が与えられたメラミンホルムアルデヒド発泡体を提供することであり、それは、高い充填量、すなわち、高い微粒子含有量でさえも、良好な機械的な発泡体特性を実質的に保持し、発泡体における微粒子のより優れた固定を提供し、追加的な工程を必要とせず、単純な方法で得られる。

#### 【0010】

この問題は、無機化合物、潜熱アキュムレータ、難燃剤、界面活性剤、洗剤、染料、香料、殺生作用物質、膨張剤、疎水化剤、接着剤、触覚又は汚れ脱離挙動に影響を与える物質、ホルムアルデヒド捕捉剤、室内空気質改善物質、スキンケア製品及び組成物、研磨剤、及びそれらの混合物からなる群から選択される少なくとも一種の活性及び／又は有効物質を含む核を有し、並びに、少なくとも一種のメラミンホルムアルデヒド樹脂を含む殻を有する微粒子を含むメラミンホルムアルデヒド発泡体によって解決されることがわかった。

10

#### 【0011】

本発明はさらに、少なくとも一種の活性及び／又は有効物質を含む核を有し、少なくとも一種のメラミンホルムアルデヒド樹脂を含む殻を有する微粒子を含むメラミンホルムアルデヒド発泡体に関する。

#### 【0012】

本発明に従って使用される微粒子の核は、少なくとも一種の活性及び／又は有効物質を含む。活性及び／又は有効物質は、例えば、メラミンホルムアルデヒド発泡体の断熱特性を向上させる潜熱アキュムレータ又は、難燃剤、界面活性剤、洗剤又は染料、例えばインク、香料又は殺生作用物質として機能する物質であり、それらは、殻の破損の後に放出され、その後、所定の使用における特定の欠陥を進展 (develop) させることができる。

20

#### 【0013】

本発明のメラミンホルムアルデヒド発泡体は、良好な機械的な発泡体特性、及び、特に、高い充填量、すなわち、高い中空微粒子含有量で、発泡体における微粒子のより良い固定を有する。さらに、微粒子は、追加の工程を必要とせず、発泡体の製造過程で発泡体中に取り込まれ得る。

#### 【0014】

メラミンホルムアルデヒド発泡体それ自体及びそれらの製造、並びに、本発明による少なくとも一種の活性及び／又は有効物質を含む微粒子それ自体及びそれらの製造は、当業者に公知であり、文献に記載されている (例えば、冒頭で述べられた参考文献を参照)。

30

#### 【発明を実施するための形態】

#### 【0015】

本発明のメラミンホルムアルデヒド発泡体は、少なくとも一種の活性及び／又は有効物質を含む核を有し、少なくとも一種のメラミンホルムアルデヒド樹脂を含む殻を有する微粒子を含む。これらの微粒子は、好ましくは、 $100\mu\text{m} \sim 1000\mu\text{m}$ の範囲、より好ましくは $200\mu\text{m} \sim 800\mu\text{m}$ の範囲、最も好ましくは $300\mu\text{m} \sim 700\mu\text{m}$ の範囲の中央粒径 ( $D_{50}$ 、体積平均、マルバーン社、フラウンホーファー回折) を有する。

#### 【0016】

微粒子含有量は、好ましくは、 $0.1\text{質量}\% \sim 60\text{質量}\%$ の範囲、より好ましくは $5\text{質量}\% \sim 50\text{質量}\%$ の範囲、最も好ましくは、 $10\text{質量}\% \sim 30\text{質量}\%$ の範囲であり、質量は、全て発泡体の製造用に使用されるメラミンホルムアルデヒド初期縮合物に基づいている。

40

#### 【0017】

本発明によるメラミンホルムアルデヒド発泡体は、好ましくは、多数の相互接続された、3次元的に分岐された支柱 (“節”又は“節点”として知られる支柱間の接続点) を含む連続気泡発泡体骨格を有する。好ましい微粒子の中央粒径及び、後述の本発明のメラミンホルムアルデヒド発泡体のための製造方法は、微粒子を、優先的に発泡体構造の連続気泡気孔に埋め込まれた状態になるようにさせる。発泡体骨格の支柱又は節内への取り込み

50

は、仮にあったとしても、かなりの程度で行われない。結果として、発泡体における微粒子の良好な固定は、発泡体の機械的特性が過度に影響を受けることなく、高い微粒子の含有量でさえも実現される。

【0018】

メラミン及びホルムアルデヒドに加えて、本発明に従って使用されるメラミンホルムアルデヒド初期縮合物は、(全て、メラミンホルムアルデヒド初期縮合物の質量に対して) 0.1~50質量%、好ましくは、0.5~20質量%のメラミン以外の他の熱硬化剤、及び、(全て、メラミンホルムアルデヒド初期縮合物の質量に対して) 0.1~50質量%、好ましくは0.5~20質量%の共縮合された状態のホルムアルデヒド以外の他のアルデヒドを含んでもよい。

10

【0019】

有用な他の熱硬化剤の例は、アルキル-、アリール-アルキル置換されたメラミン、尿素、ウレタン、カルボキシアミド、ジシアンジアミン、 Guanidine、スルフルリアミド、スルホンアミド、脂肪族アミン、グリコール、フェノール、及びその誘導体である。

【0020】

有用な他のアルデヒドの例は、アセトアルデヒド、トリメチロールアセトアルデヒド、アクロレイン、ベンズアルデヒド、フルフロール、グリオキサール、グルタルアルデヒド、フタルアルデヒド、及びテレフタルアルデヒドである。

【0021】

特に好ましくは、修飾されていないメラミンホルムアルデヒド初期縮合物、すなわち、どんな他の熱硬化剤又は他のアルデヒドも有さないメラミンホルムアルデヒド初期縮合物である。メラミンホルムアルデヒド縮合物についてのさらなる詳細は、Houben-Weylによる“有機化学体系”(14/2巻、1963年、319~402ページ)で知られてもよい。

20

【0022】

本発明の微粒子を含むメラミンホルムアルデヒド発泡体は、好ましくは、少なくとも工程a)及びb):

a) 少なくとも1種のメラミンホルムアルデヒド初期縮合物、

核に少なくとも1種の活性及び/又は有効物質を含み、少なくとも1種のメラミンホルムアルデヒド樹脂を含む殻を有する微粒子、

30

並びに、任意に他の添加剤

を含む混合物を加熱して対応する発泡体を得る工程、及び

b) 工程a)で得られる発泡体を乾燥させる工程

を含む方法によって得られる。

【0023】

本発明による方法の工程a)及びb)は、以下に詳細に説明される:

本発明による方法の工程a)に従って、上述の成分を含む混合物が提供される。少なくとも一種のメラミンホルムアルデヒド初期縮合物と、核に少なくとも一種の活性及び/又は有効物質を含み、少なくとも一種のメラミンホルムアルデヒド樹脂を含む殻を有する微粒子と、任意に他の添加剤とを含む、好ましくは、水性の混合物、例えば、水溶液又は分散液、特に、好ましくは水性エマルジョンが提供される。

40

【0024】

本発明の方法の工程a)による混合物の提供は、当業者に公知の方法によって実現され得る。

【0025】

本発明による方法の工程a)に従って使用される少なくとも一種のメラミンホルムアルデヒド初期縮合物は、上述で詳細に説明されている。好ましくは、メラミンに対するホルムアルデヒドのモル比(ホルムアルデヒド:メラミン)は、1.3~5、より好ましくは2.5~3.5の範囲である。

【0026】

50

他の熱硬化剤及び／又は他のアルデヒドが存在する場合であっても、上述された比が、熱硬化剤又はアルデヒドの合計にそれぞれ適用される。

【0027】

初期縮合物と溶媒／分散剤、より好ましくは水との混合物中におけるメラミンホルムアルデヒド初期縮合物の濃度は、全て、メラミンホルムアルデヒド初期縮合物及び溶媒／分散剤の合計質量に対して、55質量％と85質量％の間、好ましくは、63質量％と80質量％の間の広い範囲内で変化し得る。

【0028】

従って、本発明による方法の工程a)に従って使用される混合物は、好ましくは55～85質量部、好ましくは63～80質量部のメラミンホルムアルデヒド初期縮合物と、15～45質量部、好ましくは20～37質量部の水を含む。さらに、混合物は、核に少なくとも一種の活性及び／又は有効物質を含み、少なくとも一種のメラミンホルムアルデヒド樹脂を含む殻を有する微粒子を、好ましくは、0.1質量％～60質量％、より好ましくは5質量％～50質量％の範囲、最も好ましくは、10質量％～30質量％の範囲の量で含む（質量は、全て、メラミンホルムアルデヒド初期縮合物に基づいている）。

10

【0029】

工程a)で使用されるメラミンホルムアルデヒド初期縮合物の混合物は、他の添加剤を含まなくてもよい。

【0030】

しかしながら、メラミンホルムアルデヒド初期縮合物に対して、最大で20質量％、好ましくは10質量％未満の通常の添加剤、例えば、染料、難燃剤、UV安定剤、低い燃焼ガス毒性の薬品（agent）又は炭化を促進させる薬品を加えることは、ある目的にとって有利となり得る。本発明に記載の発泡体は一般的に連続気泡であり、水を吸収することができるので、用途によっては0.2質量％～5質量％の量の疎水化剤を加えることを必要とする。有用な疎水化剤は、例えば、シリコン、パラフィン、シリコン系界面活性剤、フッ素系界面活性剤、疎水性の炭化水素系の界面活性剤、シリコンエマルジョン及びフッ化炭素エマルジョンを含む。

20

【0031】

メラミンホルムアルデヒド初期縮合物の選択に応じて、混合物は、添加剤として少なくとも一種の発泡剤を含む。

30

【0032】

従って、本発明による方法の好ましい実施形態によれば、工程a)で提供される混合物は、少なくとも一種の発泡剤を含む。原則として、物理的及び／又は化学的発泡剤は、本発明による方法において使用され得る。

【0033】

物理的又は化学的発泡剤に関しては、“高分子の科学技術辞典”（1巻、第3版、添加剤の章、203～218ページ、2003年）を参照のこと。

【0034】

好適な物理的発泡剤は、例えば、炭化水素、例えば、ペンタン、ヘキサン、ハロゲン化、特に、塩化、及び／又はフッ化炭化水素、例えば、メチレンクロリド、クロロホルム、好ましくは乾燥した、クロロエタン、フルオロクロロヒドロカーボン、特に、ハロゲン化フルオロクロロヒドロカーボン（H-FCKW）、アルコール、例えば、メタノール、エタノール、n-又はイソ-プロパノール、エーテル、ケトン、及びエステル、例えば、液体状態で、又は空気中における、ギ酸メチルエステル、ギ酸エチルエステル、酢酸メチルエステル、又は酢酸エチルエステル、ガスとしての窒素及び二酸化炭素である。

40

【0035】

好適な化学発泡剤は、例えば、水を伴う混合物中のイソシアネートであり、作用する発泡剤は二酸化炭素である。さらに、酸を伴う混合物中のカーボネート及びジカーボネートは、好適であり、それらは、二酸化炭素を生成することもできる。さらに、アゾ化合物、例えば、アゾジカルボンアミドが好適である。

50

## 【0036】

発泡剤の量は、一般的に、所定の発泡剤の密度に対応する。本発明の好ましい実施形態によると、混合物は、それぞれの場合、メラミンホルムアルデヒド初期縮合物に対して、0.5～60質量%、好ましくは、1～40質量%、特に好ましくは、1.5～30質量%の量の少なくとも一種の発泡剤を含む。好ましくは、0～80の範囲の沸点を有する物理的発泡剤が加えられる。

## 【0037】

他の添加剤として、少なくとも一種の硬化剤が、本発明による方法の工程a)の混合物中に存在してもよい。

## 【0038】

硬化剤として、酸性化合物が加えられてもよく、それは、メラミン樹脂の他の縮合に対して触媒作用をする。硬化剤の量は、それぞれの場合、初期縮合物に対して、一般的に、0.01～20質量%、好ましくは、0.05～5質量%である。好適な酸性化合物は、塩化水素、硫酸、リン酸、硝酸、ギ酸、酢酸、シュウ酸、トルオールスルホン酸、アミドスルホン酸、酸無水物、及びそれらの混合物からなる群から選択される無機及び有機酸である。

10

## 【0039】

発泡剤の乳化及び、工程a)における発泡体の安定化は、好ましくは、分散剤、例えば、乳化剤又は乳化剤混合物を加えることによって実現される。有用な乳化剤は、アニオン性、カチオン性、及び非イオン性界面活性剤、及びそれらの混合物を含む。

20

## 【0040】

好適なアニオン性界面活性剤は、ジフェニレンオキシドスルホネート、アルカン-及びアルキルベンゼンスルホネート、アルキルナフタレンスルホネート、オレフィンスルホネート、アルキルエーテルスルホネート、脂肪族アルコールサルフェート、エーテルサルフェート、アルファ-スルホ脂肪酸エステル、アシルアミノアルカンスルホネート、アシルイセチオネート、アルキルエーテルカルボキシレート、N-アシルサルコシネート、アルキル及びアルキルエーテルホスフェートである。

## 【0041】

有用な非イオン性界面活性剤は、アルキルフェノールポリグリコールエーテル、脂肪族アルコールポリグリコールエーテル、脂肪酸ポリグリコールエーテル、脂肪酸アルカノールアミド、EO-POブロックコポリマー、アミンオキシド、グリセロール脂肪酸エステル、ソルビタンエステル及びアルキルポリグルコシドを含む。

30

## 【0042】

有用なカチオン性乳化剤は、アルキルトリアンモニウム塩、アルキルベンジルジメチルアンモニウム塩及びアルキルピリジニウム塩を含む。

## 【0043】

乳化剤は好ましくは、メラミンホルムアルデヒド初期縮合物に対して、0.2質量%～5質量%の量が加えられる。

## 【0044】

好ましい実施形態によると、混合物は、所定の発泡体及び微粒子のメラミンホルムアルデヒド初期縮合物に加えて、少なくとも一種の乳化剤、少なくとも一種の硬化剤、少なくとも一種の発泡剤を含む。

40

## 【0045】

他の添加剤として、金属錯体染料が、本発明による方法の工程a)の混合物中に存在してもよい。

## 【0046】

本発明の方法によると、これらの金属錯体染料は、これらが、少なくとも一種の初期縮合物と混合される前に、微粒子と混合され得る。さらに、微粒子が、最初に初期縮合物と混合され、好ましくは水中で乳化され、その後、この混合物が任意に存在する金属錯体染料と混合されることが可能である。

50

## 【0047】

本発明による方法の工程 a ) において、上述の混合物が、加熱されて少なくとも一種の初期縮合物と微粒子の発泡体を得る。

## 【0048】

好ましくは、工程 a ) の混合物は、所定の発泡体を得るために、少なくとも一種の発泡剤の沸点より高い温度まで加熱される。これを得るために、混合物は、好ましくは、少なくとも一種の発泡剤の沸点より高い温度に加熱され、密閉されたモールドイング ( 型、molding ) 内で発泡される。

## 【0049】

好ましくは、本発明による工程 a ) において混合物を加熱するためのエネルギー入力は、電磁波照射によって、例えば、0.2 ~ 100 GHz、好ましくは0.5 ~ 10 GHz の周波数範囲で使用される、混合物1 kg 当たり、5 ~ 400 kW、好ましくは5 ~ 200 kW、特に好ましくは9 ~ 120 kW の高周波照射によって行われ得る。マグネトロンは、同時に照射され得る一種以上のマグネトロンを使用する誘電体放射のための好適な放射線源である。

10

## 【0050】

工程 b ) において、工程 a ) で得られる発泡体が乾燥され、発泡体内に存在する水、任意に存在する揮発性成分及び / 又は少なくとも一種の発泡剤が除去される。

## 【0051】

本発明に従って使用される微粒子は、当業者に公知の任意の方法に従って製造されてもよい。

20

## 【0052】

本発明による微粒子の好ましい製造方法は、少なくとも以下の工程を含む：

( 1 ) 少なくとも一種のメラミンホルムアルデヒド初期縮合物及び、任意に他の添加剤を含む溶液を供給する工程、及び

( 2 ) 工程 ( 1 ) の溶液で有効及び / 又は活性物質を被覆することで、少なくとも一種の有効及び / 又は活性物質を含む核と、少なくとも一種のメラミンホルムアルデヒド樹脂を含む殻を有する微粒子を得る工程。

## 【0053】

本発明による微粒子の殻の製造用に使用されるメラミンホルムアルデヒド初期縮合物は、一般的に、2 より大きく、好ましくは2.5 ~ 3.5 のメラミンに対するホルムアルデヒドのモル比を有する。

30

## 【0054】

メラミン及びホルムアルデヒドに加えて、本発明による微粒子の殻を製造するために使用されるメラミンホルムアルデヒド初期縮合物は、( 全てメラミンホルムアルデヒド初期縮合物の質量に対して ) 0.1 ~ 50 質量%、好ましくは0.5 ~ 20 質量%の他の熱硬化剤と、( 全てメラミンホルムアルデヒド初期縮合物の質量に対して ) 0.1 ~ 50 質量%、好ましくは0.5 ~ 20 質量%の共縮合された状態のアルデヒドを含んでもよい。

## 【0055】

有用な他の熱硬化剤の例は、アルキル - 、及びアリール - アルキル置換されたメラミン、尿素、ウレタン、カルボキシアミド、ジシアンジアミド、グアニジン、スルフルリアミド、スルホンアミド、脂肪族アミン、グリコール、フェノール及びそれらの誘導体である。

40

## 【0056】

有用な他のアルデヒドの例は、アセトアルデヒド、トリメチロールアセトアルデヒド、アクロレイン、ベンズアルデヒド、フルフロール、グリオキサール、グルタルアルデヒド、フタルアルデヒド及びテレフタルアルデヒドである。

## 【0057】

微粒子の殻に関して、特に好ましくは、修飾されていないメラミンホルムアルデヒド初期縮合物、すなわち、他のいかなる熱硬化剤又は他のアルデヒドを有さないメラミンホル

50

ムアルデヒド初期縮合物である。メラミンホルムアルデヒド縮合物に関するさらなる詳細は、Houben - Weylによる“有機化学体系”(14/2巻、1963年、319~402ページ)で知られてもよい。

【0058】

本発明による微粒子の製造方法の工程(1)によると、メラミンホルムアルデヒド初期縮合物は、溶液中で、特に、水溶液中(より好ましくは、約30~50質量%で、最も好ましくは、約35~45質量%)で供給され、その後、硬化剤で処理される。好ましくは、溶液はさらに、他の添加剤を含み、特に、硬化剤は、好ましくは室温で扱われる。高温は、メラミンホルムアルデヒド樹脂の重合のためにメラミンホルムアルデヒド樹脂溶液の耐久性を減少させる。

【0059】

本発明の好ましい実施形態によると、対応するメラミンホルムアルデヒド樹脂を得るメラミンホルムアルデヒド初期縮合物の反応は、基本的に核材料の被覆時に起こる。

【0060】

本発明に従って使用される微粒子の核は、

- 無機化合物、例えば、ガラス、硫酸ナトリウム、及びそれらの混合物、
- 好ましくは、メラミンホルムアルデヒド発泡体の断熱特性を向上させる潜熱アキュムレータ、例えば、パラフィン、脂肪酸、塩水和物、及びそれらの混合物、
- 難燃剤、ミネラル、例えば、アルミニウムヒドロキシド、マグネシウムヒドロキシド、ハイドレート、ボレート、赤色蛍光体、有機ハロゲン化合物、例えば、有機塩素、有機臭素、例えば、ポリ臭素化ジフェニルエーテル、有機リン酸化合物、例えば、有機ホスフェート、例えば、トリフェニルホスフェート、及びそれらの混合物、
- 界面活性剤、例えば、アニオン性界面活性剤、例えば、ラウリル硫酸ナトリウム、非イオン性界面活性剤、例えば、ポリエチレングリコール、ココアミド、脂肪族アルコール、カチオン性界面活性剤、例えば、第四級アンモニウム塩、例えば、アルキルジメチルベンジルアンモニウムクロリド、及びそれらの混合物からなる群から選択される界面活性剤、
- 洗剤、例えば、界面活性剤及び他の成分の混合物、例えば、ビルダー(builders、混和剤)を含む洗濯洗剤、例えば、ナトリウムカルボネート、錯体形成剤、石鹼、ゼオライト、アルキルベンゼンスルホネート界面活性剤、及び漂白剤、
- 染料、例えば、酸性染料、塩基性染料、反応性染料、インク及びそれらの混合物からなる群から選択される染料、
- 香料、例えば、エステル、例えば、ゲラニルアセテート、直鎖状テルペン、例えば、ゲラノール、環状テルペン、例えば、リモネン、芳香族化合物、例えば、バニリン、及びそれらの混合物、
- 殺生作用物質、例えば、駆除剤、例えば、殺菌剤、除草剤、殺虫剤、抗菌剤、例えば、殺菌剤、抗生物質、抗菌剤、及びそれらの混合物からなる群から選択される殺生作用物質、
- 膨張剤、例えば、三種の活性添加剤を含む膨張剤、例えば、酸性源、例えば、リン酸、炭化作用のある又は多価化合物、例えば、スターチ、及び発泡剤、例えば、メラミン、
- 疎水化剤、例えば、シリコンオイル、フッ化炭素樹脂及びそれらの混合物、
- 接着剤、例えば、感圧性接着剤、例えば、エラストマーを主原料とする感圧性接着剤、例えば、エチレン-ビニルアセテート(EVA)、及び粘着付与剤、コンタクト接着剤、例えば、天然ゴム、反応性接着剤、及びそれらの混合物からなる群から選択される接着剤、
- 触覚又は汚れ脱離挙動に影響を与える物質、例えば、いわゆるロータス効果を得るための物質、
- ホルムアルデヒド捕捉剤、例えば、尿素、エチレン尿素、エチレングリコール、ポリオール、アミド、ヒドラジド、ソルビトール、カルボヒドラジド、及びそれらの混合物

10

20

30

40

50

からなる群から選択されるホルムアルデヒド捕捉剤、

- 室内空気質改善物質、例えば、光触媒性活性チタンジオキサイド、
- スキンケア製品及び組成物、例えば、天然オイル、例えば、ココナッツオイル、抗酸化剤、例えば、ビタミン、例えばビタミンE、C、B3、及びそれらの混合物からなる群から選択されるスキンケア製品及び組成物、

- 研磨剤、例えば、シリケート、チョーク、大理石の粉、無機ナノ粒子、及びそれらの混合物からなる群から選択される研磨剤、

及びそれらの混合物からなる群から選択される少なくとも一種の活性及び/又は有効物質を含む。

#### 【0061】

本発明に従って使用されるこれらの活性及び/又は有効物質は、殻の破損後に遊離され、その後、所定の使用におけるそれらの特定の欠陥を発展 (develop) させることができる。

#### 【0062】

本発明に従って使用される微粒子の殻に対する核の質量比、いわゆる核/殻比は、一般的に、50:50~95:5、好ましくは60:40~95:5、より好ましくは65:35~90:10である。

#### 【0063】

工程b)に従って、本発明によって使用される微粒子の核の上に殻を塗布するために、多くの方法が当業者に公知である。当業者は、粒子が機械的に移動される方法と流動床法 (例えば、H. Uhlmann、L. Mori “流動床噴霧造粒” (ベルリン、2000年、466ページff) を参照) を区別してもよい。

#### 【0064】

本発明による方法の工程(2)における微粒子の好ましい製造方法は、流動床噴霧造粒である。上述の方法の原理は、床が流体と同様に作用する一方で、単一粒子によって重力に打ち勝つ後、流動床が得られるまでに、固体の粉末状の床を通してガスが流れることに基づいている。これらの流動化された粒子は、好ましくは、噴霧ノズルを通じて、好ましくは、メラミンホルムアルデヒド初期縮合物又は上述の溶液を含む樹脂によって処理される。核の上にメラミンホルムアルデヒド初期縮合物又は樹脂を被覆した後に、得られた粒子が凝集する。噴霧は、例えば、H. Uhlmann、L. Mori “流動床噴霧造粒” (ベルリン、2000年、69~125ページ) に従って行われ得る。

#### 【0065】

核材料が粉末として使用される場合には、この粉末は、凝集体が水性メラミンホルムアルデヒド樹脂 (コーティング) によって被覆される前に、流動床法 (造粒) によって、水性メラミンホルムアルデヒド樹脂混合物を使用して凝集される。核材料がより大きな粒状物の状態で使用される場合には、殻材料での被覆は、直接に噴霧造粒によって行われ得る。

#### 【0066】

本発明による被覆方法においては、核材料の粉末及び/又は粒状物は、一般的に公知の装置、例えば、Glatf社の流動床噴霧造粒装置が使用される。造粒のためには30~300µm、好ましくは50~200µm、及び被覆のためには、200~700µm、好ましくは250~500µmの粒径が好ましい。

#### 【0067】

本発明による核-殻微粒子の製造方法において、有効又は活性物質が供給され、その後、好ましくは溶液中で、特に好ましくは水溶液中で (好ましくは約30~50質量%、より好ましくは約35~45質量%)、メラミンホルムアルデヒド樹脂を使用する流動床技術を使用して噴霧造粒/被覆が行われる。そのようにすることで、有効及び/又は活性物質が50~130の温度で、熱い空気流を使用して流動化され、及び、メラミンホルムアルデヒド樹脂溶液を用いて噴霧され、それが乾燥し、有効及び/又は活性物質を被覆する。又は、これらの有効又は活性物質が、初めに造粒され、その後、被覆される。

10

20

30

40

50

## 【0068】

一般的に、本発明によるメラミンホルムアルデヒド発泡体は、3～100g/l、好ましくは、5～50g/l、より好ましくは5～25g/lの密度を有する。

## 【0069】

本発明によると、微粒子を含むメラミンホルムアルデヒド発泡体は、シート又は網状のもの(web、織物)として、一般的に任意の厚さで、有利なことに、0.1～500cm、好ましくは0.5～200cm、より好ましくは1～100cm、より好ましくは3～80cm、最も好ましくは5～50cmの範囲の層状の厚さで、バッチ式で、又は好ましくは連続的に得られる。本発明によるメラミンホルムアルデヒド発泡体を含む成型品は、連続的方法で、又は好ましくはバッチ式の方法で得られる。

10

## 【0070】

網、シート、成形品又は他の状態のメラミンホルムアルデヒド発泡体は、一般的に通常の方法で、1個、2個、それ以上、又は全ての面に、例えば、紙、板紙、ガラスオーバーレイマット(glass overlay mat)、木材、石膏ボード、金属シート又は金属箔、プラスチック、又は任意に形成されてもよい自立型プラスチック発泡体/シートで、ラミネートされ、又は表面層が与えられ得る。表面層は、発泡の過程で、又はその後、塗布され得る。その後の塗布の場合には、接着促進剤を使用することが有効である。

## 【0071】

本発明のメラミンホルムアルデヒド発泡体は、放出されるべき活性及び/又は有効物質で満たされた微粒子を含むので、この放出は、発泡体に好適な機械的又は熱的作用を適用することによって、所定の時間で影響を受けることができる。例えば、上述の活性又は有効物質、例えば、界面活性剤、洗剤又は染料、例えば、インク、香水、又は殺生作用物質は、熱、例えば、熱風、様々な形態の放射、例えば、赤外線又はマイクロ波放射、又は微粒子の壁の機械的破壊、例えば、圧縮、回転、超音波等によって放出され得る。これは、微粒子の内容物を均一に又は、ほぼ均一に放出させ、連続気泡メラミンホルムアルデヒド発泡体構造の内部でさえも、表面構造(突っ張り又は節(node、こぶ))の浸出を引き起こす。微粒子の殻の熱的又は機械的破壊の方法は、原則として当業者に公知であり、文献に記載されている。例えば、発泡体は、例えば、EP-A-0451535に記載されているように、発泡体を、平行に配置されている2個の反転ロールの間の決められた隙間を通して導くことによって、圧縮成形されて微粒子の殻が破壊され得る。

20

30

## 【0072】

発泡体を2個の反転ロール間の隙間を通して導くことに加えて、発泡体が、コンベヤベルトによって運ばれ、移動する発泡体の速度と同じ周速度で回転するロールが、発泡体を押し付けることも可能である。発泡体への圧力は、さらに、例えば、内部でラム(ram、突き棒)が発泡体を押し付けるプレス機の中に発泡体を載置することによって加えられ得る。しかしながら、この場合、連続する押圧動作は不可能である。

## 【0073】

本発明のメラミンホルムアルデヒド発泡体は、建築物、車両、鉄道、船舶及び航空機の建造、及び宇宙旅行における防音及び/又は断熱のために、及び座席のパッドのためのクッション材料として使用される。

40

## 【0074】

従って、本発明はまた、建築物、車両、鉄道、船舶及び航空機建造、及び宇宙旅行における防音及び/断熱のための、並びに座席のパッドのためのクッション材料としての本発明のメラミンホルムアルデヒド発泡体の使用に関する。

## 【0075】

本発明のメラミンホルムアルデヒド発泡体は、高い充填量、すなわち、微粒子含有量、及び付随する活性及び有効物質含有量でさえも、より特に、良好な発泡体の機械的特性及び、発泡体における微粒子のより良い固定を示す。さらに、微粒子は、追加的な工程を必要とせずに発泡体の製造の過程で発泡体中に取り込まれ得る。

## 【0076】

50

以下の実施例は本発明を説明する。

【実施例】

【0077】

測定方法：

機械的特性、弾性：

メラミン樹脂発泡体の機械的な品質を評価するためのラム圧測定は全て、US - A - 4666948に記載されているように行われた。8mmの直径と、10cmの高さを有する円筒形のラムが、試料が引き裂かれるまで、90%の角度で、発泡の方向に、11cmの直径と、5cmの高さを有する円筒形の試料の中に押し入れられた。引裂強度[N]、(以下で、ラム圧値とも呼ばれる)は、発泡体の品質に関する情報を提供する。

10

【0078】

比較例V - A

微粒子含まないメラミン / -ホルムアルデヒド - 発泡体の製造

75質量部の噴霧乾燥されたメラミンホルムアルデヒド初期縮合物(モル比1:3)が、25質量部の水の中に溶解され、その後、3質量%のギ酸、2質量%のC<sub>12</sub>/C<sub>14</sub>-アルキル硫酸ナトリウム、38質量%のペンタンが加えられ(全ての質量%は初期縮合物の質量に基づいている)、この後に、攪拌工程が続き、その後、マイクロ波エネルギーを照射することによるプロピレン型(発泡用)内での発泡工程が続けられた。発泡後、発泡体は30分間乾燥された。

20

【0079】

このメラミンホルムアルデヒド発泡体は、8.7g/lの密度、ISO9053に準じて測定された12.100Pa\*s/m<sup>2</sup>の通気抵抗、及び20.9Nのラム圧値を有する。

【0080】

比較例V - B

(メラミンホルムアルデヒド縮合物に対して)充填材料として20質量%の発泡ガラスを有するメラミンホルムアルデヒド発泡体の製造。

【0081】

75質量部の噴霧乾燥されたメラミンホルムアルデヒド初期縮合物(モル比1:3)が25質量部の水に溶解され、その後、3質量%のギ酸、2質量%のC<sub>12</sub>/C<sub>14</sub>-アルキル硫酸ナトリウム、20質量%のペンタン、及び25質量%の発泡ガラス(Poraver社製、粒径0.4~0.6mm)(全ての質量%は初期縮合物の質量に基づいている)が加えられ、この後に攪拌工程が続き、その後、マイクロ波エネルギーを照射することによるポリプロピレン型(発泡用)内での発泡工程が続けられた。発泡後、発泡体は30分間乾燥された。

30

【0082】

このメラミンホルムアルデヒド発泡体は、11.2g/lの密度、17.1Nのラム圧値、及びISO9053に準じて測定された11.900Pa\*s/m<sup>2</sup>の通気抵抗を有した。

【0083】

比較例V - C

(メラミンホルムアルデヒド初期縮合物に対して)25質量%の充填材料としてのアクリレートコーティングを有する発泡ガラスを有するメラミンホルムアルデヒド発泡体の製造。

40

【0084】

75質量部の噴霧乾燥されたメラミンホルムアルデヒド初期縮合物(モル比1:3)が、25質量部の水に溶解され、その後、3質量%のギ酸、2質量%のC<sub>12</sub>/C<sub>14</sub>-アルキル硫酸ナトリウム、20質量%のペンタン、及び25質量%のアクリレートコーティングを有する発泡ガラス(WO04/006689、例3dに準じて製造、粒径0.4~0.6mm)(全ての質量%は初期縮合物に基づいている)が加えられ、この後に攪拌工

50

程が続き、その後、マイクロ波エネルギーを照射することによるポリプロピレン型（発泡体用）内での発泡工程が続けられた。発泡後、発泡体は30分間乾燥された。

【0085】

このメラミンホルムアルデヒド発泡体は10.9 g/lの密度、16.9 Nのラム圧値、及びISO 9053に準じて測定された8680 Pa\*s/m<sup>2</sup>の通気抵抗を有した。

【0086】

比較例V-D

（メラミンホルムアルデヒド初期縮合物に対して）25質量%の充填材料としてのポリウレタンコーティングを有する発泡ガラスを有するメラミンホルムアルデヒド発泡体の製造。

10

【0087】

75質量部の噴霧乾燥されたメラミンホルムアルデヒド初期縮合物（モル比1:3）が、25質量部の水に溶解され、その後、3質量%のギ酸、2質量%のC<sub>12</sub>/C<sub>14</sub>-アルキル硫酸ナトリウム、20質量%のペンタン、及び25質量%のポリウレタンコーティングを有する発泡ガラス（WO 06/097389、例1に準じて製造、粒径0.4~0.6 mm）（全ての質量%は初期縮合物に基づいている）が加えられ、この後に攪拌工程が続き、その後、マイクロ波を照射することによるポリプロピレン型（発泡用）内での発泡工程が続けられた。発泡後、発泡体は30分間乾燥された。

【0088】

このメラミンホルムアルデヒド発泡体は、10.7 g/lの密度、15.4 Nのラム圧値及び、ISO 9053に準じて測定された8320 Pa\*s/m<sup>2</sup>の通気抵抗を有した。

20

【0089】

比較例V-E

（メラミンホルムアルデヒド初期縮合物に対して）25質量%の充填材料としての硫酸ナトリウムを有するメラミンホルムアルデヒド発泡体の製造。

【0090】

75質量部の噴霧乾燥されたメラミンホルムアルデヒド初期縮合物（モル比1:3）が、25質量部の水に溶解され、その後、3質量%のギ酸、2質量%のC<sub>12</sub>/C<sub>14</sub>-アルキル硫酸ナトリウム、20質量%のペンタン、及び25質量%の硫酸ナトリウム（粒径0.4~0.6 mm）（全ての質量%は初期縮合物に基づいている）が加えられ、この後に攪拌工程が続き、その後、マイクロ波を照射することによるポリプロピレン型（発泡用）内での発泡工程が続けられた。発泡後、発泡体は30分間乾燥された。

30

【0091】

このメラミンホルムアルデヒド発泡体は10.8 g/lの密度、15.1 Nのラム圧値、及び、ISO 9053に準じて測定された7230 Pa\*s/m<sup>2</sup>の通気抵抗を有した。

【0092】

比較例V-F

25質量%の充填材料としてのポリエステルコーティングを有する硫酸ナトリウムを有するメラミンホルムアルデヒド発泡体の製造。

40

【0093】

75質量部の噴霧乾燥されたメラミンホルムアルデヒド初期縮合物（モル比1:3）が、25質量部の水に溶解され、その後、3質量%のギ酸、2質量%のC<sub>12</sub>/C<sub>14</sub>-アルキル硫酸ナトリウム、20質量%のペンタン、及び25質量%のポリエステルコーティングを有する硫酸ナトリウム（WO 1998/14413、例1に準じて製造、粒径0.4~0.6 mm）（全ての質量%は初期縮合物に基づいている）が加えられ、この後に、攪拌工程が続き、その後、マイクロ波を照射することによるポリプロピレン型（発泡用）内での発泡工程が続けられた。発泡後、発泡体は30分間乾燥された。

【0094】

50

このメラミンホルムアルデヒド発泡体は、 $10.5 \text{ g/l}$ の密度、 $16.7 \text{ N}$ のラム圧値、及びISO 9053に準じて測定された $7650 \text{ Pa} \cdot \text{s} / \text{m}^2$ の通気抵抗を有した。

【0095】

比較例 V - G

(メラミンホルムアルデヒド初期縮合物に対して) 25質量%の充填材料としてのラウリル硫酸ナトリウムを有するメラミンホルムアルデヒド発泡体の製造。

【0096】

75質量部の噴霧乾燥されたメラミンホルムアルデヒド初期縮合物(モル比1:3)が、25質量部の水に溶解され、その後、3質量%のギ酸、2質量%の $C_{12}/C_{14}$ -アルキル硫酸ナトリウム、20質量%のペンタン、及び25質量%のラウリル硫酸ナトリウム(粒径 $0.4 \sim 0.6 \text{ mm}$ )(全ての質量%は初期縮合物に基づいている)が加えられ、この後に、攪拌工程が続き、その後、マイクロ波エネルギーを照射することによるポリプロピレン型(発泡用)内での発泡工程が続けられた。発泡後、発泡体は30分間乾燥された。

10

【0097】

このメラミンホルムアルデヒド発泡体は、 $9.7 \text{ g/l}$ の密度、 $15.3 \text{ N}$ のラム圧値、及びISO 9053に準じて測定された $6150 \text{ Pa} \cdot \text{s} / \text{m}^2$ の通気抵抗を有した。

【0098】

比較例 V - H

(メラミンホルムアルデヒド初期縮合物に対して) 25質量%の充填材料としてのポリアミドコーティングを有するラウリル硫酸ナトリウムを有するメラミンホルムアルデヒド発泡体の製造。

20

【0099】

75質量部の噴霧乾燥されたメラミンホルムアルデヒド初期縮合物(モル比1:3)が25質量部の水に溶解され、その後、3質量%のギ酸、2質量%の $C_{12}/C_{14}$ -アルキル硫酸ナトリウム、20質量%のペンタン、及び25質量%のポリエステルコーティングを有するラウリル硫酸ナトリウム(WO 2012072545、例1に準じて測定、粒径 $0.4 \sim 0.6 \text{ mm}$ )(全ての質量%は初期縮合物に基づいている)が加えられ、この後に攪拌工程が続き、その後、マイクロ波エネルギー照射によるポリプロピレン型(発泡用)内での発泡工程が続けられた。発泡後、発泡体は30分間乾燥された。

30

【0100】

このメラミンホルムアルデヒド発泡体は、 $9.9 \text{ g/l}$ の密度、 $18.3 \text{ N}$ のラム圧値及びISO 9053に準じて測定された $7930 \text{ Pa} \cdot \text{s} / \text{m}^2$ の通気抵抗を有した。

【0101】

実施例 1

a) (発泡ガラス粒状体に対して) 20質量%のメラミンホルムアルデヒドを有する発泡ガラス粒状体で被覆されるメラミンホルムアルデヒドの製造。

【0102】

35質量部の噴霧乾燥されたメラミンホルムアルデヒド初期縮合物が水に溶解され、0.1質量%のBasantol(R)762液(青色染料、C.I. Direct Blue 199(R)の水溶液、発泡体における微粒子の分布についてより優れた分析をするために加えられる)で処理されることで(質量%は、初期縮合物の質量に基づいている)、粒状体のコーティング及び発泡体における分布について評価されることができる。4.6質量%のギ酸(質量%は、初期縮合物の質量に基づいている)が、この樹脂溶液に加えられる。樹脂溶液は、Glatt社製の流動床噴霧造粒装置GPCG型に移された。その中に存在する発泡ガラス(Poaver社製、粒径 $0.4 \sim 0.6 \text{ mm}$ )が、80の温度の流動床内で、20質量%のメラミンホルムアルデヒド樹脂で被覆される。

40

【0103】

光学顕微鏡による記録は均一なコーティングを示した。メラミンホルムアルデヒドコー

50

ティングを有する発泡ガラスがふるいに掛けられた。0.4～0.6mmの粒径が、以下のメラミンホルムアルデヒド発泡体の製造用に使用された：

b) (メラミンホルムアルデヒド初期縮合物に対して) 2.5質量%の充填材料としてのメラミンホルムアルデヒドコーティングを有する発泡ガラスを有するメラミンホルムアルデヒド発泡体の製造方法。

【0104】

7.5質量部の噴霧乾燥されたメラミンホルムアルデヒド初期縮合物(モル比1:3)が、2.5質量部の水に溶解され、3質量%のギ酸、2質量%のNa-C<sub>12</sub>/C<sub>14</sub>-アルキルサルフェート、2.0質量%のペンタン、及び2.5質量%のメラミンホルムアルデヒドコーティング(0.4～0.6mm)を有する発泡ガラス(全ての質量%は初期縮合物に基

10

【0105】

メラミンホルムアルデヒド発泡体は、11.0g/lの密度、22.3Nのラム圧値、及び、ISO9053に準じて測定された12.130Pa\*s/m<sup>2</sup>の通気抵抗を有した。

【0106】

実施例2

a) (硫酸ナトリウムに対して) 2.0質量%のメラミンホルムアルデヒドを有する硫酸ナトリウムで被覆されたメラミンホルムアルデヒドの製造。

20

【0107】

3.5質量部の噴霧乾燥されたメラミンホルムアルデヒド初期縮合物が水に溶解され、0.1質量%のBasantol(R)762液(青色染料、C.I.Direct Blue 199(R)の水溶液、発泡体における微粒子の分布についてより優れた分析をするために加えられる)で処置されることで(質量%は、初期縮合物の質量に基づいている)、粒状体のコーティング及び発泡体における分布について評価されることができる。4.6質量%のギ酸(全質量%は初期縮合物に基づいている)が、この樹脂溶液に加えられる。樹脂溶液は、流動床噴霧造粒装置(Glatt社製のGPCG型)に移された。その中に存在する硫酸ナトリウム(粒径0.4～0.6mm)は、2.0質量%のメラミン樹脂

30

【0108】

光学顕微鏡の記録は、均一なコーティングを示す。メラミンホルムアルデヒドコーティングを有する硫酸ナトリウムはふるいに掛けられた。0.4～0.6mmの粒径が、以下のメラミンホルムアルデヒド発泡体の製造用に使用された。

【0109】

b) (メラミンホルムアルデヒド初期縮合物に対して) 2.5質量%の充填材料としてのメラミンホルムアルデヒドコーティングを有する硫酸ナトリウムを有するメラミンホルムアルデヒド発泡体の製造。

【0110】

7.5質量部の噴霧乾燥されたメラミンホルムアルデヒド初期縮合物(モル比1:3)が2.5質量部の水に溶解され、3質量%のギ酸、2質量%のNa-C<sub>12</sub>/C<sub>14</sub>-アルキルサルフェート、2.0質量%のペンタン及び、2.5質量%のメラミンホルムアルデヒドコーティング(0.4～0.6mm)を有する硫酸ナトリウム(全ての質量%は初期縮合物に基づいている)が加えられ、この後に攪拌工程が続き、その後、マイクロ波エネルギーを照射することによるポリプロピレン型(発泡用)内における発泡工程が続けられた。発泡後、発泡体は30分間乾燥された。

40

【0111】

メラミンホルムアルデヒド発泡体は11.4g/lの密度、26.1Nのラム圧値、及びISO9053に準じて測定された12.370Pa\*s/m<sup>2</sup>の通気抵抗を有した。

50

## 【0112】

## 実施例3

a) (ラウリル硫酸ナトリウムに対して) 20質量%のメラミンホルムアルデヒドを有するラウリル硫酸ナトリウムで被覆されたメラミンホルムアルデヒドの製造。

## 【0113】

35質量部の噴霧乾燥されたメラミンホルムアルデヒド初期縮合物が水に溶解され、0.1質量%のBasantol(R)762液(青色染料、C.I.Direct Blue 199(R)の水溶液、発泡体における微粒子の分布についてより優れた分析をするために加えられる)で処理されることで(質量%は、初期縮合物の質量に基づいている)、粒状体のコーティング及び発泡体における分布について評価されることができる。4.6質量%のギ酸(全質量%は初期縮合物に基づいている)が、この樹脂溶液に加えられる。樹脂溶液は、流動床噴霧造粒装置(Glatt社製、GPCG型)に移された。その中に存在するラウリル硫酸ナトリウム(粒径0.4~0.6mm)は、20質量%のメラミン樹脂で、80度の温度で、流動床内で被覆される。

10

## 【0114】

光学顕微鏡の記録は、均一なコーティングを示した。メラミンホルムアルデヒドコーティングを有するラウリル硫酸ナトリウムがふるいに掛けられた。0.4~0.6mmの粒径が、以下のメラミンホルムアルデヒド発泡体の製造用に使用された。

## 【0115】

b) (メラミンホルムアルデヒド初期縮合物に対して) 10質量%の充填材料としてのメラミンホルムアルデヒドコーティングを有するラウリル硫酸ナトリウムを有するメラミンホルムアルデヒド発泡体の製造。

20

## 【0116】

75質量部の噴霧乾燥されたメラミンホルムアルデヒド初期縮合物(モル比1:3)が、25質量部の水に溶解され、3質量%のギ酸、2質量%のNa-C<sub>12</sub>/C<sub>14</sub>-アルキルサルフェート、20質量%のペンタン及び25質量%のメラミンホルムアルデヒドコーティング(0.4~0.6mm)を有するラウリル硫酸ナトリウム(全ての質量%は初期縮合物に基づいている)が加えられ、この後に攪拌工程が続き、その後、マイクロ波エネルギーを照射することによるポリプロピレン型(発泡用)内における発泡工程が続けられた。発泡後、発泡体は30分間乾燥された。

30

## 【0117】

メラミンホルムアルデヒド発泡体は、9.6g/lの密度、26.9Nのラム圧値、及びISO9053に準じて測定された12.150Pa\*s/m<sup>2</sup>の通気抵抗を有した。

## 【0118】

最終的に、発泡体の最も重要な特性は、以下の表にまとめられる。

## 【0119】

【表 1】

	V-A	V-B	V-C	V-D	V-E	V-F	V-G	V-H	1	2	3
密度 [g/l]	8.7	11.2	10.9	10.7	10.8	10.5	9.7	9.9	11.0	11.4	9.6
力ム圧値 [N]	20.9	17.1	16.9	15.4	15.1	16.7	15.3	18.3	22.3	26.1	26.9
流れ抵抗 [Pa*s/m <sup>2</sup> ]	12.100	11.900	8.680	8.320	7.230	7.650	6.150	7.930	12.130	12.370	12.150

10

20

30

40

【 0 1 2 0 】

結果

50

実施例 1 と比較例 V - B との比較は、メラミンホルムアルデヒドコーティングを有する発泡ガラスの場合、機械的特性（ここでは、ラム圧値を用いて得られた）が向上されることを示す。音響特性は、ほぼ同一である。比較例 V - C（アクリレートコーティング）と V - D（ポリウレタンコーティング）の機械的及び音響特性は、実施例 1 と比べてかなり悪い。

【 0 1 2 1 】

実施例 2 と比較例 V - D と V - E の間の比較は、メラミンホルムアルデヒドコーティングで被覆された硫酸ナトリウムの機械的及び音響特性は、被覆されていない塩（V - E）又はポリエステルコーティングを有する塩（V - F）と比べてかなり向上されることを示す。

【 0 1 2 2 】

実施例 3 と比較例 V - G と V - H の間の比較は、メラミンホルムアルデヒドコーティングを有するラウリル硫酸ナトリウムの機械的及び音響特性は、被覆されていないアニオン性ラウリル硫酸ナトリウム（V - G）とポリアミドコーティングを有するラウリル硫酸ナトリウム（V - H）と比べて基本的に向上されることを示す。

【 0 1 2 3 】

さらに、比較例 V - B ~ V - H は、V - A（微粒子を含まない発泡体）と比べて、減少される機械的及び音響特性を示す。それとは対照的に、実施例 1 ~ 3 の機械的及び音響特性は、類似しており、比較例 V - A と比べて向上される。

【 手続補正書 】

【 提出日 】平成27年6月9日(2015.6.9)

【 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 】

無機化合物、潜熱アキュムレータ、難燃剤、界面活性剤、洗剤、染料、香料、殺生作用物質、膨張剤、疎水化剤、接着剤、触覚又は汚れ脱離挙動に影響を与える物質、ホルムアルデヒド捕捉剤、室内空気質改善物質、スキンケア製品及び組成物、研磨剤、並びにそれらの混合物からなる群から選択される少なくとも一種の活性及び/又は有効物質を含む核を有し、

かつ、少なくとも一種のメラミンホルムアルデヒド樹脂を含む殻を有する微粒子を含むメラミンホルムアルデヒド発泡体。

【 請求項 2 】

前記微粒子が、 $100\mu\text{m} \sim 1000\mu\text{m}$ の範囲の平均粒径（ $D_{50}$ 、体積平均、マルパーン社、フラウンホーファー回折）を有することを特徴とする請求項 1 に記載のメラミンホルムアルデヒド発泡体。

【 請求項 3 】

前記発泡体の製造用に使われるメラミンホルムアルデヒド初期縮合物に関して、前記微粒子の量が 0.1 ~ 60 質量%であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のメラミンホルムアルデヒド発泡体。

【 請求項 4 】

前記微粒子が、前記発泡体の構造の連続気泡気孔内に埋められることを特徴とする請求項 1 ~ 3 の何れか 1 項に記載のメラミンホルムアルデヒド発泡体。

【 請求項 5 】

前記微粒子の前記殻が、メラミンホルムアルデヒド樹脂からなることを特徴とする請求項 1 ~ 4 の何れか 1 項に記載のメラミンホルムアルデヒド発泡体。

【 請求項 6 】

少なくとも工程 a ) 及び b ) :

a ) 少なくとも 1 種のメラミンホルムアルデヒド初期縮合物、  
前記核に少なくとも 1 種の活性及び / 又は有効物質を含み、少なくとも 1 種のメラミン  
ホルムアルデヒド樹脂を含む殻を有する微粒子、

少なくとも一種の発泡剤、

並びに、任意に他の添加剤  
を含む混合物を加熱して発泡体を得る工程、及び

b ) 工程 a ) で得られる発泡体を乾燥させる工程  
を含むことを特徴とする請求項 1 ~ 5 の何れか 1 項に記載のメラミンホルムアルデヒド発  
泡体の製造方法。

【請求項 7】

前記初期縮合物中のメラミンに対するホルムアルデヒドのモル比が、1.3 ~ 5 の範囲  
であることを特徴とする請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】

前記微粒子が、100  $\mu\text{m}$  ~ 1000  $\mu\text{m}$  の範囲の平均粒径 ( $D_{50}$ 、体積平均、マル  
バーン社、フラウンホーファー回折) を有することを特徴とする請求項 6 又は 7 に記載の  
方法。

【請求項 9】

建築物、車両、鉄道、船舶、及び航空機の建造、及び宇宙旅行における防音及び / 又は  
断熱のための、並びに座席のパッド用のクッション材としての請求項 1 ~ 5 の何れか 1 項  
に記載のメラミンホルムアルデヒド発泡体の使用。

## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2014/057472
---

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> INV. C08J9/00 C08J9/32 ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08J		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2012/291801 A1 (PUNG DAVID JOHN [US] ET AL) 22 November 2012 (2012-11-22)	1-8
Y	paragraph [0006] paragraph [0036] paragraphs [0057] - [0060] claims	9
Y	----- US 2010/144913 A1 (ALTEHELD ARMIN [DE] ET AL) 10 June 2010 (2010-06-10) paragraph [0060] claims 10-25 paragraph [0038] -----	9
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" 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		Date of mailing of the international search report
11 March 2015		19/03/2015
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer  Oudot, René

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2014/057472

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2012291801 A1	22-11-2012	CA 2836402 A1 EP 2709507 A1 US 2012291801 A1 WO 2012158732 A1	22-11-2012 26-03-2014 22-11-2012 22-11-2012
US 2010144913 A1	10-06-2010	BR P10808195 A2 CN 101631823 A EP 2134774 A1 JP 2010520946 A KR 20090129428 A US 2010144913 A1 WO 2008110475 A1	08-07-2014 20-01-2010 23-12-2009 17-06-2010 16-12-2009 10-06-2010 18-09-2008

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, 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, LT, 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 ネッセル, ペーター

ドイツ、67067 ルートヴィヒスハーフェン、ブライテ シュトラーセ 134

(72)発明者 ブング, デイヴィッド ジョン

アメリカ合衆国、45140 オハイオ州、ラブランド、ケリー ドライブ 9714

Fターム(参考) 4F074 AA63 AG01 AG03 AG06 AG12 AG13 AG14 AG19 AG20 CB62

CB76 CB79 CC04 CC42 DA32 DA35 DA57 DA58