

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4168418号

(P4168418)

(45) 発行日 平成20年10月22日(2008.10.22)

(24) 登録日 平成20年8月15日(2008.8.15)

(51) Int.Cl.	F I
C O 8 J 9/35 (2006.01)	C O 8 J 9/35 C F B
C O 8 L 25/00 (2006.01)	C O 8 L 25/00
C O 8 L 61/04 (2006.01)	C O 8 L 61/04

請求項の数 19 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2002-564997 (P2002-564997)	(73) 特許権者	503291635
(86) (22) 出願日	平成14年2月14日(2002.2.14)		スチロフェン インターナショナル ピー
(65) 公表番号	特表2004-521975 (P2004-521975A)		ティーワイ リミテッド
(43) 公表日	平成16年7月22日(2004.7.22)		オーストラリア国 3 2 2 5 ヴィクトリ
(86) 国際出願番号	PCT/AU2002/000152		ア ポイント ロンズデール マリー ロ
(87) 国際公開番号	W02002/064672		ード 1 7
(87) 国際公開日	平成14年8月22日(2002.8.22)	(74) 代理人	100065215
審査請求日	平成17年1月7日(2005.1.7)		弁理士 三枝 英二
(31) 優先権主張番号	PR 3091	(74) 代理人	100076510
(32) 優先日	平成13年2月14日(2001.2.14)		弁理士 掛樋 悠路
(33) 優先権主張国	オーストラリア(AU)	(74) 代理人	100086427
			弁理士 小原 健志
		(74) 代理人	100099988
			弁理士 斎藤 健治

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリマー複合発泡体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

フランポリマー、又はフェノールポリマー及びフランポリマーの連続相並びに発泡ポリスチレンポリマーの分散相を含むポリマー複合発泡体であって、ここで、該複合発泡体は、5 ~ 50 % w/w の発泡性の膨張されていないポリスチレンビーズと、50 ~ 95 % w/w のフラン樹脂、フェノール樹脂及びフラン樹脂、並びに、フェノール樹脂及びフルフリルアルコールからなる群より選択される樹脂又は樹脂混合物と、有効量の酸触媒とを含む液体発泡性組成物を反応させることによって製造され、ここで、反応させた発泡性組成物は、外部の熱またはエネルギー源の適用を必要とせずに、該樹脂又は樹脂混合物を重合しそして該ポリスチレンポリマーを膨張させるに十分な温度を達成する、ポリマー複合発泡体。

【請求項 2】

前記フラン樹脂が、フルフリルアルコールを含有する、請求項 1 に記載のポリマー複合発泡体。

【請求項 3】

前記複合発泡体中のポリスチレンポリマーの重量パーセントが 5 ~ 50 の範囲内である、請求項 1 又は 2 に記載のポリマー複合発泡体。

【請求項 4】

前記複合発泡体中のポリスチレンポリマーの重量パーセントが 10 ~ 40 である、請求項 1 又は 2 に記載のポリマー複合発泡体。

【請求項 5】

前記複合発泡体が $25 \sim 200 \text{ kg/m}^3$ の範囲の密度を有する、請求項 1 又は 2 に記載のポリマー複合発泡体。

【請求項 6】

前記複合発泡体が $25 \sim 50 \text{ kg/m}^3$ の範囲の密度を有する、請求項 1 又は 2 に記載のポリマー複合発泡体。

【請求項 7】

前記複合発泡体が $50 \sim 200 \text{ kg/m}^3$ の範囲の密度を有する、請求項 1 又は 2 に記載のポリマー複合発泡体。

【請求項 8】

前記連続相中のフランポリマー、又はフェノールポリマー及びフランポリマーが発泡されている、請求項 1 に記載のポリマー複合発泡体。

【請求項 9】

フランポリマー、又はフェノールポリマー及びフランポリマーの連続相並びに発泡ポリスチレンポリマーの分散相を含むポリマー複合発泡体であって、ポリスチレンに対するフェノールポリマー及びノ又はフランポリマーの重量比が少なくとも 1 であるポリマー複合発泡体のコアを有するスチールクラッド絶縁パネル。

【請求項 10】

前記フランポリマー、又はフェノールポリマー及びフランポリマーが発泡されている、請求項 9 に記載のスチールクラッド絶縁パネル。

【請求項 11】

$5 \sim 50\% \text{ w/w}$ の発泡性ポリスチレンビーズ、 $50 \sim 95\% \text{ w/w}$ のフェノール樹脂及びノ又はフラン樹脂ならびに有効量の酸触媒を含む液体発泡性組成物を、塊形状において臨時型に添加すること、ならびに該液体発泡性組成物が膨張し始めた後に該臨時型を除去することを包含する、ポリマー複合発泡体の塊の形成方法であって、ここで、該発泡性組成物は、外部の熱またはエネルギー源の適用を必要とせずに、該フェノール樹脂及びノ又はフラン樹脂を重合しそして該ポリスチレンポリマーを膨張させるに十分な温度を達成する、方法。

【請求項 12】

前記フェノール樹脂又はフラン樹脂がフルフリルアルコールと混合されている、請求項 11 に記載の方法。

【請求項 13】

前記臨時型を外側型(outer mould)上に配置し、該外側型は膨張後の前記複合発泡体の形状を規定する、請求項 11 に記載の方法。

【請求項 14】

前記フェノール樹脂及びノ又はフラン樹脂が発泡される、請求項 11 または 12 に記載の方法。

【請求項 15】

前記反応させた発泡性組成物が少なくとも 80 に達する、請求項 1 に記載のポリマー複合発泡体。

【請求項 16】

前記反応させた発泡性組成物が少なくとも 90 に達する、請求項 1 に記載のポリマー複合発泡体。

【請求項 17】

前記反応させた発泡性組成物が少なくとも 100 に達する、請求項 1 に記載のポリマー複合発泡体。

【請求項 18】

難燃剤、膨張性グラファイト、発泡剤(intumescent agents)および充填剤からなる群から選択される添加剤を含む、請求項 1 に記載のポリマー複合発泡体。

【請求項 19】

10

20

30

40

50

前記難燃剤が炎に曝されるとアンモニアガスを放出する、請求項 18 に記載のポリマー複合発泡体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

〔技術分野〕

本発明は、ポリマー複合発泡体 (polymeric composite foams) に関する。本発明はまた、ポリマー複合発泡体を製造するための液体組成物、およびこれらの発泡体から形成された絶縁パネルに関する。

【背景技術】

10

【0002】

〔発明の背景〕

ポリマー発泡体 (polymeric foams) は、ビル建築における断熱および防音のために広く使用されている。ポリスチレン発泡体のようなポリマー発泡体は、それらの優れた機械的特性、高断熱値 (insulation value) および低コストのために、冷却室および工場用の断熱パネル (insulation panels) を形成するために、スチールのシート内に封入されるコアとして広く使用される。これらの断熱パネルの主要な負の特徴は、炎において燃焼および/または溶解して構造的強度の損失へ至るそれらの高い傾向である。他方、フェノールおよびフラン発泡体は優れた耐熱性を有するが、それらの乏しい機械的特性のために、スチールクラッドパネル (steel clad panels) 中のコアとして使用され得ない。それら

20

【0003】

フェノールおよびフラン発泡体に伴う更なる課題は、スチールシートへの十分な接着を達成することである。

【0004】

英国特許出願GB 2013209Aは、重縮合性樹脂パネルの製造方法を開示する。この引用例の発明は、樹脂の膨張 (expansion) または発泡 (foaming) をその重合または重縮合から分離して考えている。これは、膨張が樹脂の重合または硬化前に生じることを意味する。該方法は、膨張が重合前に生じることを必要とするため、外部熱を必要とする。該組成物は、ポリスチレンビーズを含み得る。しかし、これらは、重縮合反応が約 60 ° (ポリスチレンビーズを膨張させるには低すぎる温度) で生じるために、膨張された形態で使用される。ポリスチレンビーズを膨張させるためには、ポリスチレンの軟化点またはガラス転移温度に近い温度が必要とされる。この引用例は、硬化/重合プロセスをリンクさせることから理解される課題を克服するために、複雑な加熱レジメを有する。発泡と重縮合性相の硬化/重合が分離されることならびに何故膨張されたポリスチレンビーズが使用されるかは、この理由のためである。

30

【0005】

ベルギー特許出願BE 865001は、複合発泡体が膨張されたポリスチレンビーズを使用し製造されるので、上記で議論したUK特許と類似する。それらの方法における加熱は、ポリスチレン粒子の変形のために必要とされるものよりも低い温度に制限される。

40

【0006】

USSR特許出願SU 585189はまた、膨張されたポリスチレンビーズの使用を含む組成物を開示する。

【0007】

ドイツ特許出願DE 19910257は、5 ~ 50 wt % の膨張性グラファイト (expandable graphite) を含む防火性ポリマー発泡体組成物を開示する。該組成物は、鋳型へ液体混合物を添加しそして外部スチームによって加熱することによって製造される。両方の実施例は、膨張されたポリスチレンビーズを使用し、そしてポリスチレンに対するフェノール樹脂の重量比は 0.5 未満である。

【発明の開示】

50

【課題を解決するための手段】

【0008】

〔発明の要旨〕

本発明は、一形態において、発泡されたフェノールまたはフラン（フェノール／フラン）ポリマーの連続相および発泡されたポリスチレンポリマーの分散相を含むポリマー複合発泡体であって、ここで、該複合発泡体は、5～50% w/wの発泡性の膨張されていないポリスチレンビーズおよび50～95%のフェノール／フラン樹脂を含む液体発泡性組成物を触媒することによって製造され、ここで、該触媒された発泡性組成物は、外部の熱またはエネルギー源の適用を必要とせずに、該フェノール／フラン樹脂を重合しそして該ポリスチレンポリマーを膨張させるに十分な温度を達成する、ポリマー複合発泡体を提供する。

10

【0009】

好ましくは、複合発泡体中のポリスチレンポリマーの重量パーセントは、5～50、そしてより好ましくは10～40の範囲内である。

【0010】

好ましくは、複合発泡体は、25～200 kg/m³の範囲の密度を有する。

【0011】

好ましくは、複合発泡体は、25～50 kg/m³の範囲の密度を有する。

【0012】

好ましくは、複合発泡体は、50～200 kg/m³の範囲の密度を有する。

20

【0013】

代替形態において、本発明は、ポリスチレンに対するフェノール／フランポリマーの重量比が少なくとも1である、フェノール／フランポリマーの連続相および発泡ポリスチレンポリマーの分散相を含む複合発泡体のコアを有するスチールクラッド絶縁パネル（steel clad insulation panel）を提供する。

【0014】

更に代替形態において、本発明は、5～50% w/wの発泡性ポリスチレンビーズおよび50～95%のフェノール／フラン樹脂ならびに有効量の触媒を含む液体発泡性組成物を、塊の形状において、臨時型（temporary mould）に添加すること、ならびに該液体組成物が膨張し始めた後に該鋳型を除去することを包含する、ポリマー複合発泡体の塊の製造方法を提供する。

30

【0015】

〔発明の詳細な説明〕

本発明に好適な樹脂は、合成熱硬化性樹脂である。それらは、例えば、フェノール、置換フェノールまたはフルフリルアルコールとアルデヒド（例えば、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド（acetaldehyde）およびフルフラール）との縮合によって得られ得る。しかし、当業者によって理解されるように、フェノールは、フェノール様化学を有する他の物質（例えば、置換フェノール、クレゾールまたは天然フェノール化合物（例えば、リグニンまたはタンニン））によって、全体的にまたは部分的に、置換され得る。特にタンニンは、本発明において低コスト樹脂増量剤（extender）として相当な量で使用され得る反応性物質である。フルフリルアルコールは、フラン分子構造（即ち、4つの炭素および1つの酸素原子によって形成される環）を含む他の反応性化合物によって置換され得る。該環は、0、1または2つの二重結合を有し得る（好ましくは2つ。これは、該化合物を、より反応性にしそして高温に曝される場合によりチャー（char）形成しやすくするためである）。ホルムアルデヒドは、他のアルデヒドによって置換され得るが、これらは、一般的に、より高価でありそしてより反応性が低く、従って好ましくない。フェノール-ホルムアルデヒド樹脂は、本発明に好適なフェノール樹脂の主なクラス（main class）を構成する。それらは、通常、塩基性触媒の存在下50～100℃で、フェノールと37～50%水性ホルムアルデヒドとを反応させることによって製造される。

40

【0016】

50

本発明において最も有用であるフェノール樹脂は、フェノール - アルデヒド樹脂と呼ばれ、そして一般的に 1 フェノールおよび 1 アルデヒド成分を含有する。当該分野に周知であるフェノール樹脂の 2 つの一般的なタイプは、ノボラックおよびレゾールである。

【 0 0 1 7 】

原則として、液体レゾール樹脂は、水性相中かつアルカリ性触媒の存在下、1 以上のフェノールと過剰量の 1 以上のアルデヒドとを反応させることによって製造される。アルデヒドの過剰度は、必要とされる樹脂のタイプに依存して少なくまたは多くなり得る。

【 0 0 1 8 】

ノボラックは、通常、過剰量のフェノールとホルムアルデヒドとを反応させることによって調製される。ノボラック樹脂分子は、ジヒドロキシフェニルメタンから形成され、これは、ホルムアルデヒドの追加の添加そしてこのように形成されるアルコール基と別のフェノール分子との即時の縮合時に、一般式 $H [C_6H_3 (OH) \cdot CH_2]_n C_6H_4 \cdot OH$ を有する鎖状化合物、ならびにベンゼン環のいくつかが酸性条件下で 3 つのメチレン架橋結合を有する分枝ポリマーを与える。ノボラックはまた、アルカリ性条件下で製造され、そして両タイプのノボラックは、フェノール発泡体を作製する目的で別々にまたはインサイチュで製造される、レゾールに組み込まれ得る。

【 0 0 1 9 】

用語フェノールは、フェノール自体（純粋およびテクニカルグレード（technical grade）フェノールを含む）だけでなく、レゾルシノール、クレゾール、キシレノール、クロロフェノール、ビスフェノール - A、アルファ - ナフトール、β - ナフトールなど、ならびに他のフェノール並びにそれらの混合物を含み得る。

【 0 0 2 0 】

フラン樹脂は、その分子構造がフラン環（0、1 または 2 つの二重結合を有する）を含み；かつ熱または酸触媒の添加によって硬化されて熱硬化性固体を形成し得る化合物を、少なくとも 10 % w / w 含有する液体樹脂として、本願の目的のために、定義される。

【 0 0 2 1 】

フラン樹脂は、好ましくは、いくつかのフルフリルアルコール、またはフルフリルアルコールの反応生成物（例えば、米国特許 5,545,825 に記載のもの）を含有する。

【 0 0 2 2 】

上述のフェノールまたはフルフリルアルコールとの反応のために使用されるアルデヒドは、通常、約 1 ~ 8 の炭素原子、そして好ましくは、約 1 ~ 3 の炭素原子を含む。アルデヒドの具体例としては、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（propionic aldehyde）、フルフラール、ベンズアルデヒドなど、およびそれらの混合物が挙げられる。本発明の文脈において、ホルムアルデヒドの使用が好ましい。ホルムアルデヒドの最も一般的な市販形態としては、ホルマリン（通常、ホルムアルデヒド 30 ~ 52 重量 % の水溶液である）；パラホルムアルデヒド（ホルムアルデヒドの固形鎖状ポリマーである）；およびトリオキサン（ホルムアルデヒドの固形環式三重合体である）が挙げられる。フェノールまたはフルフリルアルコールとの反応のためのホルムアルデヒドの上記および他のソースが、用語ホルムアルデヒドが使用される場合、本明細書中で包含されるよう意図される。

【 0 0 2 3 】

界面活性剤が使用され得、そして液体フェノール - アルデヒド樹脂発泡体を安定化することにおいて有用である任意の好適な安定化剤から選択される。界面活性剤は、アニオン性、カチオン性、非イオン性または両性であり得る。主な制限は、それが発泡プロセスを妨げてはならないということである。多数の好適な界面活性剤が公知であり、そして多数の刊行物に開示されている。一般的に使用される界面活性剤としては、シリコン界面活性剤（例えば、シロキサン - オキシアルキレンコポリマー）および有機界面活性剤（例えば、ポリエーテルおよびポリアルコール）が挙げられ、アルキルフェノール、脂肪酸、アルキルシランおよびシリコンを用いた、アルキレンオキシド（例えば、エチレンオキシドおよびプロピレンオキシド）との縮合生成物を含む。具体例としては、ポリオキシエチレン

オクタデシルフェノール、ポリオキシエチレンジシルフェノールスルフェート、ポリオキシエチレンドデシルフェノール、ポリオキシエチレンオクチルフェノール、ポリオキシエチレンリノール酸エステル、ポリオキシエチレンステアリン酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレートが挙げられる。

【 0 0 2 4 】

使用される界面活性剤の量は、通常重要でなく、樹脂の 1 重量 % 以下のような少量が、しばしば樹脂の界面張力の実質的な減少を生じさせる。

【 0 0 2 5 】

本発明のフェノールまたはフラン発泡体成分を製造する際に使用され得る典型的な発泡剤 (blowing agents) としては、物理的および化学的発泡剤ならびに機械的発泡技術 (mechanical blowing techniques) が挙げられる。好ましい実施形態において、発泡剤は、樹脂中の水によって提供され、これは、製造の際に樹脂中に存在するか、または硬化プロセスにおいて生成されるかのいずれかである。フェノール樹脂またはフラン樹脂が発泡性 (foamable) であることは、好ましいが、必須ではない。しかし、コスト理由および熱的特性のために、フェノール樹脂またはフラン樹脂が発泡性であることが好ましい。

【 0 0 2 6 】

典型的な酸触媒としては、リン酸、アルカンスルホン酸 (例えば、メタンスルホン酸)、塩酸および硫酸、またはそれらのブレンドが挙げられる。好適な酸は、フェノール樹脂を硬化させるために当該分野において使用されるものである。それらは、通常、強酸として特徴付けられる。触媒はまた、芳香族スルホン酸 (例えば、フェノールスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸およびキシレンスルホン酸) から選択され得る。ルイス酸 (例えば、塩化アルミニウム) もまた使用され得る。

【 0 0 2 7 】

大抵の場合、酸触媒は、液体樹脂混合物の初期 pH を、4 未満、好ましくは 1 . 5 ~ 3 . 0 に低下させるに十分な量で添加される。また、必要とされる触媒量は、反応混合物の所望のクリーム時間 (cream times) およびファーム時間 (firm times) を評価することによって決定され得る。しかし、一般的に、発泡反応混合物中に含まれる触媒濃度は、フェノール / フラン樹脂の 5 から 2 0 w / w % の間で変化する。触媒は、樹脂をポリマーに変化させる。

【 0 0 2 8 】

液体樹脂組成物は好適な反応性を有さなければならず、それが膨張性ポリスチレンビーズを膨張させるに十分な熱を発熱化学反応において発生しなければならないことを意味する。この膨張プロセスは、通常、樹脂の温度が少なくとも 8 0 、好ましくは少なくとも 9 0 、最も好ましくは少なくとも 1 0 0 の温度に達しなければ、生じない。

【 0 0 2 9 】

触媒後に特定温度に達することとは、1 0 0 0 g の発泡性樹脂が直径 2 0 0 mm の 1 0 リットル円筒容器に配置される場合に、その温度が触媒後に達成されることを意味する。本発明のこの特徴は、パネルが比較的単純かつ安価な装置で製造され得るという利点を提供する。外部熱源 (例えば、スチームまたはマイクロ波) は、一般的に、必要でない。しかし、このような外部熱源は、本発明の組成物を製造するために使用されてもよい。

【 0 0 3 0 】

触媒された樹脂によって発生された熱を増加させる添加剤、例えばフルフリルアルコールまたは過酸化物、好ましくは、その高反応性および低コストのために過酸化水素が、有利には添加され得る。このような添加剤の使用は、樹脂が発熱試験を満たす点で好適であるかについて考慮されるべきであると理解される。

【 0 0 3 1 】

他の添加剤 (例えば、先行技術発泡体において記載されるもの) が、特定の物理的性質を改善するためまたはコストを削減するために、含まれ得る。例えば、例えば塩素、臭素、ホウ素、リンまたはアンモニアを含む難燃剤、特にリン酸アンモニウムが、防火性を改

10

20

30

40

50

善するために添加され得る。膨張性グラファイト (expandable graphite) がまた、例えば DE 19910257A1 に記載されるように、有効に使用され得る。グラファイトは、炎において遭遇されるような高温に曝されると、膨張する。同一の特許出願はまた、発泡添加剤 (intumescent additives)、例えば、メラミン、PVA コポリマー、ペンタエリスリトールおよびリン酸アンモニウムの混合物の使用を記載している。同様の効果を備えた、これらおよび他の添加剤が、本発明の組成物中に混合され得る。低コスト充填剤 (例えば、パーライト (perlite)、フライアッシュ (fly ash)、およびパーミキュライト) が、コストを削減するために添加され得る。このような充填剤はまた、それらが核形成剤 (nucleating agents) として機能して樹脂発泡体コンポーネントの平均セルサイズを縮小させ得る点で、有利であり得る。尿素、メラミン、ならびに添加続いて縮合として当該分野において公知の 2 段階反応でフェノールおよびフルフリルアルコールのようにアルデヒドと反応し得る他の窒素含有化合物がまた、フェノールまたはフラン樹脂のいくつかを置き換えるために、そのまままたはアルデヒド (好ましくは、ホルムアルデヒド) との反応産物として使用され得る。中和剤が、発泡性混合物へ添加され得る (例えば、無水ホウ砂 (anhydrous borax) のような徐々に溶解する塩 (slow dissolving salts))。米国特許 4,122,045 に記載の方法は、本明細書中で援用される。

【0032】

本発明に好適なポリスチレンポリマーとしては、発泡 (blowing) されてポリスチレン発泡体ビーズを形成するポリスチレンビーズを製造するために一般的に使用されるスチレンポリマーが挙げられる。スチレンを唯一のモノマーとして使用することと同様に、他の追加の重合性モノマーが使用され得、そしてこのようなコポリマーは、本明細書において用語ポリスチレンによって包含される。スチレンは、常に、ポリスチレンポリマーの主成分として存在する。更に、ポリスチレンポリマーは、難燃剤の添加によって修飾され得る。好ましいポリスチレンビーズは、商品名 SpaceI 4940 および SpaceI 7740 で Huntsman より供給されるビーズのような難燃剤を含む。

【0033】

本発明は、膨張されていないポリスチレンビーズの使用を包含する。これは、液体組成物のレオロジーおよび流動特性が遥かにより扱い易いため、比較的高レベルのポリスチレンを最終発泡複合体に混合することを可能にする。膨張されたポリスチレンビーズが使用される場合、比較的低レベルのポリスチレンのみが複合発泡体に混合され得、その際、注ぐことが可能な (pourable) 混合物が使用される。

【0034】

好ましいポリスチレン発泡剤および技術は、液状物理的発泡剤 (liquid physical blowing agents) [発熱中に発泡剤の蒸発および発泡剤の分解によって発泡ガス (blowing gas) を発生する揮発性液体である薬剤] の使用を含む。

【0035】

本発明の文脈における使用に好適な多数の発泡剤が、当該分野において周知である。理想的には、発泡剤は、 $-50 \sim 100$ °C としてより好ましくは $0 \sim 50$ °C の大気圧沸点を有する液体であるべきである。

【0036】

揮発性発泡剤の例としては、炭化水素、ハロゲン化炭化水素、アルコール、ケトンおよびエーテルのような有機化合物が挙げられる。炭化水素発泡剤の具体例としては、プロパン、ペンタン、イソペンタンおよびヘキサンが挙げられる。ペンタンが好ましい発泡剤である。

【0037】

発泡剤は、得られるポリスチレン発泡体に所望の密度を与えるに十分な量で使用される。本発明の場合、シングルパスプロセス (single pass process) においてスチームで従来通りに発泡されると、約 $13 \sim 20 \text{ kg/m}^3$ の密度へ膨張する、膨張性ポリスチレンビーズを使用することが、特に有用であると見出された。本明細書においておよび工業の実態に従うと、この密度は、ポリスチレンのパックされた膨張化ビーズの密度を参照する

10

20

30

40

50

。パッキング体積 (packing volume) を考慮すると、これら膨張ビーズの実際の密度は、約 50 % より多く、即ち、約 20 ~ 30 kg / m³ である。本発明において、フェノール発泡体相の密度は、好ましくはポリスチレン発泡体のその少なくとも 2 倍であり、そしてこの比を表現する際に、本発明者らは該 2 相の実際の密度に言及する。密度がより低いフェノール発泡体は、より低いコストという利点、しかしより乏しい機械特性を提供する。一般用断熱パネル (insulation panels) について、密度範囲 25 ~ 50 kg / m³ の発泡体は、通常、十分な強度を提供するが、なおより低い密度も有用であり得る。最大の防火性および / または構造的強度を必要とする適用について、より高密度が、例えば 50 ~ 200 kg / m³ またはそれ以上が好ましいかもしれない。

【 0038 】

10

ポリスチレンポリマー相とフェノール / フランポリマー相の相対重量比は、本発明に重要である。本明細書において、相対比は、液体発泡性組成物の組成を参照することによって計算される。これらの計算を行うにおいて、フェノール / フラン相は、全ての添加剤 (例えば、触媒、充填剤、水、界面活性剤および難燃剤) を含み、そしてポリスチレンビーズのみを含まない。複合発泡体中のポリスチレンポリマー相とフェノール / フランポリマー相の実際の相対重量比は、上記のように計算される相対重量比から僅かに変化し得ることが理解されるだろう。これらの差異は、揮発性成分の損失によって説明され得る。しかし、上記方法は、便宜上使用される。

【 0039 】

本発明を他の硬い発泡体 (例えば、フェノール、ポリウレタンおよび膨張ポリスチレン (expanded polystyrene) (EPS)) と区別する本発明の特徴は、その形状の “記憶 (memory)” を保持し、プレライズ発泡性混合物とほぼ同一形状を有する最終の完全に膨張された物品を製造するプレライズ (pre-rise) 発泡体混合物の能力である。 “同一形状” とは、長さ : 幅 : 高さの比が、最終の膨張された発泡体について、プレライズ混合物についてとほぼ同一であることを意味する。プレライズ形状のこの “記憶” の高度に有利な特徴は、発泡体が非常に単純に従って低コストの装置で作製され得るという事実である。例えば、パッケージングのために使用されるような、ダンボール箱が、市販サイズブロックを製造するために、臨時型 (temporary mould) として使用され得る。このような場合において、箱の 4 つの垂直コーナーは切り込みが入れられ、全ての垂直側面が外に折り畳まれて水平にし、床上に置く。箱の 4 つの側面は、発泡性混合物が箱に注がれそしてライズまたは膨張が開始することを可能にするに十分に長い間だけ、垂直位置 (即ち、箱を形成する) に保持されるべきである。

20

30

【 0040 】

ライズ (rise) の開始に続いて、箱の 4 つの垂直側面は外へ折り畳まれて水平とされ得、発泡体が、ほぼ初期の形状 (即ち、長さ : 幅 : 高さの比) を維持しながら、3 つ全ての次元において膨張することを可能にさせる。この分解可能 (dismantable) または崩壊可能な (collapsible) 箱 (box) または型 (mould) の使用は、臨時型の使用の一例である。臨時型の更なる例は、壊れやすい (frangible) または溶解可能な壁 (walls) によって作製されるトレーである。発泡性組成物が発熱し始めた後、壁が溶解するか、弱まるかまたは破裂する温度または圧力に達し、その結果、膨張する発泡性組成物は、臨時型の壁によってもはや制限され (confined) なくなる。膨張する発泡性組成物がもはや壁によって制限されなくなると、壁は、除去されたとしてみなされる。壁の除去は、溶解または破壊によってならびに操作者による物理的介入によって達成され得る。あるいは、分解可能または崩壊可能な箱の壁は、溶解可能な保持手段 (retaining means) によって、鑄型を規定する形状に維持され得る。発泡性組成物が発熱しそして膨張すると、それは、保持手段を破壊させそして鑄型の壁を外側へ倒し、膨張する塊 (mass) が制限されないようにする、所定温度に達する。臨時型 [即ち、膨張が開始するまでだけ、触媒された液体発泡性組成物を空間的に制限する装置] はまた、有利には、例えば連続ブロックの製造において、連続ラインで使用され得る。この場合、臨時型は、例えば、膨張が開始するに十分に長い間だけ好適な量の触媒化液体組成物を制限するトラフ様 (trough-like) 形状に、ロール

40

50

から供給される紙を機械的に折り畳むことによって作製され得る。

【 0 0 4 1 】

上記プロセスの変形において、触媒された液体発泡性組成物を含む臨時型は、第2または外側型 (outer mould) に配置され得る。この外側型は、1つの面において開いていてもよく、または完全に閉じられていてもよい。本発明者らは、外側型内において臨時型を使用することによって、複合発泡体の最終面はより均一となりそして再現性がありそして従ってより少ないトリミング (trimming) を必要とするということを見出した。

【 0 0 4 2 】

顕著なことには、この単純な方法を使用すると、発泡体の大部分の膨張が空間的制約 (spatial constraints) を伴わずに生じることを可能にさせながら、商業的に有用なサイズのブロックが製造され得る (即ち、 1 m^3 を超える)。これは、少なくとも二次元 (フェノールおよびポリウレタン発泡体) そしてしばしば三次元 (膨張されたポリスチレン発泡体 (expanded polystyrene foam) E P S) の空間的制限を必要とする、他のプラスチックブロック発泡体と対照的である。E P S の場合において、更に、加圧されたスチームの外部供給についての要求があり、製造装置の複雑性およびコストを追加する。

【 0 0 4 3 】

上述の単純な方法が本発明の発泡体のブロックを製造するために使用され得る一方、該発泡体はまた、制限された空間において製造され得る [但し、型は、膨張する発泡体によって発せられる圧力に耐えるに十分に強固である]。本発明の発泡体はまた、連続ライン (continuous lines) において製造され得る。本発明の顕著な利点の1つは、外部の熱またはエネルギー源が必要でないということである。1つのポリマー相の重合からの反応の発熱がこの相だけでなく他のポリマー相をも発泡させるために使用される得る場合に、複合発泡体が調製され得るということは驚くべきことである。これは、これらの役割の分離が必須と考えられている、前述で議論した先行技術とは対照的である。先行技術は、一般的に、膨張されたポリスチレンビーズを使用し、そして適用される外部熱に依存する。本発明は、以下の実施例における好ましい実施形態を参照することによって、更に説明される。

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 4 4 】

〔実施例1〕

発泡性混合物を以下の処方を使用して製造した。ここで、パーライトは、フェノール樹脂の発泡の助けとなる核形成剤 (nucleating agent) として含まれた：

【 0 0 4 5 】

【表1】

フェノール樹脂, グレイト IL 1737 ex Huntsman	1000g
ポリスチレンビーズ, グレイト Spacel 4940 ex Huntsman	200g
フルフリルアルコール	100g
Teric C12 (界面活性剤) ex Huntsman	40g
パーライト	10g
75% フェノールスルホン酸,	140g
85% リン酸	60g
} プレミックス	

10リットルバケツ中に、酸ブレンドを除く上記の全ての成分を一緒に混合し、そして30に加熱した。酸触媒ブレンドを添加し、そして全混合物を30秒間激しく攪拌した。1分未満内に、液体混合物が迅速に膨張し始め、そして混合物の温度が100に達した。短時間内に、発泡体のプラスチックボディ (plastic body) が、約9リットルの体積で生成された。同日に、該発泡体からサンプルを切断し、加重し (weighted) そして測定し、 151 kg/m^3 の密度を有することが判った。膨張したポリスチレンビーズは、全ての切断表面において明確に可視であり、主として1~2mmの範囲の直径を有した。

推定の平均サイズは 1.5 mm であり、 1.8 mm^3 の体積に対応する。膨張されていないポリスチレンビーズの平均体積は、たったの約 0.05 mm^3 であり、平均膨張は、元の体積の 36 倍であった。従って、膨張されていないポリスチレンビーズの密度 (specific density) は 1000 kg/m^3 であり、膨張されたビーズの平均密度は 28 kg/m^3 であると計算された。混合物中のポリスチレンの重量パーセンテージは $200 \text{ g} : 1550 \text{ g} = 13\%$ であったので、ポリスチレンの重量成分は 151 kg/m^3 の $13\% = 20 \text{ kg}$ であろう。フェノール/フランポリマー相の重量パーセントは、 87% であると計算された。膨張されたポリスチレンビーズの平均密度は、前述のように 28 kg/m^3 であると計算され、 1 m^3 当たり重量 20 kg は、 $20 : 28 \text{ m}^3 = 0.71 \text{ m}^3$ の体積、即ち 71% の体積フラクションを示すだろう。

10

【0046】

切断発泡体表面は、先行技術のフェノール発泡体のように脆くないが、該発泡体は、炎に供された場合、ポリスチレン発泡体のように溶解および燃焼しない。

【0047】

〔実施例2〕

この実施例は、より高いポリスチレン含有量の効果を例示する。発泡性混合物を、以下の処方を使用して調製した：

【0048】

【表2】

フェノール樹脂, グレイト IL - 1737 ex Huntsman	1000g
ポリスチレンビーズ, グレイト Spacel 4940 ex Huntsman	400g
フルフリルアルコール	100g
Teric C12 (界面活性剤) ex Huntsman	40g
パーライト	10g
75% フェノールスルホン酸	140g
85% リン酸	60g

} プレミックス

20

10 リットルバケツ中に、酸ブレンドを除く上記の全ての成分と一緒に混合し、そして 30 に加熱した。酸触媒ブレンドを添加し、そして全混合物を 30 秒間激しく攪拌した。1分未満内に、液体混合物が迅速に膨張し始め、そして混合物の温度が 100 に達した。短時間内に、発泡体のプラスチックボディ (plastic body) が、約 14 リットルの体積で生成された。同日に、該発泡体からサンプルを切断し、加重し (weighted) して測定し、 98 kg/m^3 の密度を有することが判った。多数の膨張したポリスチレンビーズは、全ての切断表面において明確に可視であり、主として $1 \sim 2 \text{ mm}$ の範囲の直径を有し、 1.5 mm の推定平均を有した。

30

【0049】

混合物中のポリスチレンの重量パーセンテージは 23% であり、そして体積パーセンテージは 81% であると計算された。フェノール/フランポリマーの重量パーセントは 77% であると計算された。

40

【0050】

切断発泡体表面は、先行技術のフェノール発泡体のように脆くないが、該発泡体は、炎に供された場合、ポリスチレン発泡体のように溶融および燃焼しない。

【0051】

〔実施例3〕

この実施例は、より多い膨張および従ってより低い発泡体密度を生じさせる、より高いレベルのフルフリルアルコールの効果を示す。この実施例はまた、フラン樹脂の使用を例示する。

【0052】

50

【表 3】

フェノール樹脂, グレイト [®] IL - 1737 ex Huntsman	1000g
ポリスチレンビーズ, グレイト [®] Spacel 4940 ex Huntsman	400g
フルフリルアルコール	150g
Teric C12 (界面活性剤) ex Huntsman	40g
パーライト	10g
75% フェノールスルホン酸	140g
85% リン酸	60g

} プレミックス

10

10 リットルバケツ中に、樹脂、ポリスチレンビーズ、フルフリルアルコール、Teric C12 および Perlite を混合し、そして混合物を 30 に加熱した。酸触媒ブレンドを添加し、そして全混合物を 30 秒間激しく攪拌した。1 分未満内に、液体混合物が迅速に膨張し始め、そして混合物の温度が 103 に増加した。短時間内に、発泡体のプラスチックボディー (plastic body) が、約 20 リットルの体積で生成された。

【0053】

同日に、該発泡体からサンプルを切断し、加重し (weighted) そして測定し、そして 74 kg/m^3 の密度を有することが判った。4 週間後、該サンプルを再び加重し、 67 kg/m^3 の成熟密度 (mature density) に対応する、10% 重量損失を示した。重量損失は、主として過剰な湿気から、そして場合によってはポリスチレンビーズ中のペンタン発泡剤 (pentane blowing agent) から生じるようである。膨張されたポリスチレンビーズは、全ての切断表面において明確に可視であり、1.5 mm の推定平均サイズを伴って主として 1.0 ~ 2.5 mm の範囲の直径を有し、 1.8 mm^3 の体積に対応する。膨張されていないポリスチレンビーズの平均体積はたったの約 0.05 mm^3 であり、平均膨張は元の体積の 36 倍であった。膨張されていないポリスチレンビーズの密度は 1000 kg/m^3 であり、膨張されたビーズの平均密度は 28 kg/m^3 であると計算された。混合物中のポリスチレンの重量パーセンテージは $400 \text{ g} : 1800 \text{ g} = 22\%$ であったので、ポリスチレンの重量成分は 74 kg/m^3 の 22% である。膨張されたポリスチレンビーズの密度は、前述のように 28 kg/m^3 であると計算され、重量 16 kg は、 $16 / 28 = 0.57 \text{ m}^3$ の体積、即ち 57% の体積フラクションを示すだろう。

20

30

【0054】

従って、重量比および体積比の両方の用語で表現されると、複合発泡体は、22 重量% しかし 57 体積% を示すポリスチレン発泡体相、および 78 重量% しかし たった 43 体積% を示すフェノール/フラン発泡体相を含むとして記載され得る。フェノール/フラン発泡体成分は、 $\{ (0.78 \times 74) / 0.43 \} \text{ kg/m}^3 = 134 \text{ kg/m}^3$ を有すると計算された (エイジング (aging) の際の揮発成分 (volatiles) の損失前)。従って、この場合、フェノール/フラン発泡体成分の密度は、ポリスチレン発泡体密度より $134 / 28 = 4.8$ 倍高いと判明した。

【0055】

切断発泡体表面は、先行技術のフェノール発泡体のように脆くないが、該発泡体は、炎に供された場合、ポリスチレン発泡体のように溶融および燃焼しない。これは、複合発泡体の体積の約 4 分の 3 が炎に供されるとそのまま迅速に溶融しそして次いで燃焼するポリスチレン発泡体から作製されたということを考慮すると、驚くべきことである。

40

【0056】

〔実施例 4〕

この実施例は、界面活性剤の存在無しに、フェノール樹脂を発泡させることが可能であることを示す。

【0057】

【表 4】

フェノール樹脂, Cascophen PA 2027 ex Borden	1000g
Spacel 4940 ex Huntsman	600g
75% フェノールスルホン酸	80g
85% リン酸	60g
} プレミックス	

10 リットルバケツ中に、樹脂およびポリスチレンビーズを混合し、そして30 に加熱した。酸触媒ブレンドを添加し、そして全混合物を30秒間激しく撹拌した。1分未満内に、液体混合物が迅速に膨張し始め、そして混合物の温度が102 に増大した。短時間内に、発泡体のプラスチックボディー (plastic body) が、約22リットルの体積で生成された。該発泡体からサンプルを切断し、加重し (weighted) そして測定し、そして61 kg / m³の密度を有することが判った。4週間後、該サンプルに再び加重し、55 kg / m³の成熟密度 (mature density) に対応する、10%重量損失を示した。重量損失は、主として過剰な湿気から、そして場合によってはポリスチレンビーズ中のペンタン発泡剤 (pentane blowing agent) から生じるようである。

【0058】

膨張されたポリスチレンビーズは、全ての切断表面において明確に可視であり、主として1.0 ~ 2.5 mmの範囲の直径を有した。推定平均サイズは、1.5 mmであり、1.8 mm³の体積に対応する。膨張されていないポリスチレンビーズの平均体積はたったの約0.05 mm³であり、平均膨張は元の体積の36倍であった。従って、膨張されていないポリスチレンビーズの密度は1000 kg / m³であり、膨張されたビーズの平均密度は28 kg / m³であると計算された。混合物中のポリスチレンの重量パーセンテージは600 g : 1740 g = 34%であったので、ポリスチレンの重量成分は61 kg / m³の34% = 21 kg / m³となる。膨張されたポリスチレンビーズの密度は、前述のように28 kg / m³であると計算され、重量21 kgは、21 / 28 = 0.75 m³の体積、即ち75%の体積フラクションを示すだろう。

【0059】

従って、重量比および体積比の両方についてで表現されると、複合発泡体は、34重量%しかし75体積%を示すポリスチレン発泡体相、および66重量%しかし25体積%のみを示すフェノール発泡体相を含むとして記載され得る。フェノール発泡体成分は、{(0.66 x 61) / 0.25} kg / m³ = 161 kg / m³の密度を有すると計算された(エイジング (aging) の際の揮発成分 (volatiles) の損失前)。従って、この場合、フェノール発泡体成分の密度は、ポリスチレン発泡体密度より161 / 28 = 5.8倍高いと判明した。

【0060】

切断発泡体表面は、先行技術のフェノール発泡体のように脆くないが、該発泡体は、炎に供された場合、ポリスチレン発泡体のように溶融および燃焼しない。これは、複合発泡体の体積の約4分の3が炎に供されるとそのまま迅速に溶融しそして次いで燃焼するポリスチレン発泡体から作製されたということを考慮すると、驚くべきことである。

【0061】

〔実施例5〕

この実施例は、本発明の方法が非常に低い密度、すなわち30 kg / m³未満の複合発泡体を製造するために使用され得ることを示す。

【0062】

【表 5】

フェノール樹脂, グレイト IL 1737 ex Huntsman	3,000g
フラン樹脂, グレイト NBB101 ex Foseco	1,200g
ポリスチレンビーズ, グレイト Spacel 7740 ex Huntsman	3,900g
リン酸アンモニウム	600g
50% 硫酸,	270g
} プレミックス	
81% リン酸	270g
50% 過酸化水素	60g

10

プラスチックバッグ (plastic bag) で裏打ちした 2.5 リットルバケツ中に、フェノール樹脂およびポリスチレンビーズと一緒に混合し、そして 3.1 に加熱した。酸触媒プレミックス (pre-mix) を添加し、そして全混合物を 4.5 秒間激しく攪拌した。次いで、該混合物を含むプラスチックバッグをバケツから引き出し、発泡体膨張を、主な制限 (major constraint) 無しに生じさせた。膨張は、実質的に、5 分未満で完了した。2 時間後、サンプルを切断し、そして 2.5 kg/m^3 の密度を有すると判った。顕著なことに、この低密度でさえ、切断発泡体表面は、先行技術のフェノール発泡体のように脆くないが、該発泡体は、炎に供された場合、ポリスチレン発泡体のように熔融および燃焼しない。この実施例は、市販のフラン樹脂、難燃剤および過酸化物を含み、後者は、本発明の方法によって発生される発熱を増加させる添加剤の例である。

20

【0063】

〔実施例 6〕

この実施例は、本発明の発泡体の、そのプレライズ (pre-rise) 形状の “記憶 (memory)” を有する能力を例示する。

【0064】

【表 6】

フェノール樹脂, グレイト IL 1737 ex Huntsman	30,000g
フラン樹脂, グレイト NBB101 ex Foseco	6,000g
ポリスチレンビーズ, グレイト Spacel 4940 ex Huntsman	15,000g
リン酸アンモニウム	2,700g
50% 硫酸,	2,700g
} プレミックス	
81% リン酸	2,700g

30

100 リットルドラム中に、フェノール樹脂、フラン樹脂、リン酸アンモニウムおよびポリスチレンビーズを添加し、混合しそして 2.7 に加熱した。酸触媒プレミックス (pre-mix) を添加し、そして全混合物を 4.0 秒間激しく攪拌し、次いで、 $600 \times 600 \times 300 \text{ mm}$ (長さ×幅×高さ) のダンボール箱へ注いだ。箱をプラスチックシートで裏打ちし、そして全ての 4 つの垂直コーナー (vertical corners) に切り込みを入れ、側面を水平位置へ折り畳ませた (即ち、床の上に置いた)。箱の 4 側面を、ライズ (rise) が開始するまで (これは 1 分以内に生じた)、垂直位置に維持した (箱を形成させるため)。次いで、箱の側面は、支持されていない状態 (unsupported) にされ、そして、発泡体を膨張させることによって、水平位置へと迅速に押出された。顕著なことに、支持されていない状態の発泡体は、全ての方向において膨張し続け、ほぼプレライズ (pre-rise) 形状を維持し、ほとんど垂直の側面を有する、サイズ $1.2 \times 1.2 \times 0.6 \text{ m}$ の完全に膨張されたブロックとなった。発泡体のサンプルは切断され、 4.2 kg/m^3 の密度を有すると判った。

40

【0065】

本発明の精神および範囲内の変形は、当業者によって容易に実行され得、本発明は上記

50

の実施例によって記載される特定の実施形態に限定されないことが、理解される。

フロントページの続き

(74)代理人 100105821

弁理士 藤井 淳

(74)代理人 100099911

弁理士 関 仁士

(74)代理人 100108084

弁理士 中野 睦子

(72)発明者 クイスト イングマー ペル

オーストラリア国 3 1 9 7 ヴィクトリア カルム ウェストレイ ストリート 3 / 7

(72)発明者 ジョン アントニー ジェイコブ

オーストラリア国 3 0 2 1 ヴィクトリア セイント アルバンズ プレジデント ロード 1
9

審査官 内田 靖恵

(56)参考文献 特開昭 6 4 - 0 2 2 9 3 8 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C08J 9/35

C08L 61/04-61/16