

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5019409号
(P5019409)

(45) 発行日 平成24年9月5日(2012.9.5)

(24) 登録日 平成24年6月22日(2012.6.22)

(51) Int.Cl.

F I

C O 4 B 30/02 (2006.01)

C O 4 B 30/02

請求項の数 21 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2004-520745 (P2004-520745)	(73) 特許権者	501085706
(86) (22) 出願日	平成15年7月9日(2003.7.9)		サンゴバン・イソペール
(65) 公表番号	特表2005-536423 (P2005-536423A)		フランス国、エフ・92400 クールベ
(43) 公表日	平成17年12月2日(2005.12.2)		ボワ、アブニュ・ダルザス 18
(86) 国際出願番号	PCT/FR2003/002139	(74) 代理人	100088683
(87) 国際公開番号	W02004/007395		弁理士 中村 誠
(87) 国際公開日	平成16年1月22日(2004.1.22)	(74) 代理人	100108855
審査請求日	平成18年6月22日(2006.6.22)		弁理士 蔵田 昌俊
(31) 優先権主張番号	02/08873	(74) 代理人	100075672
(32) 優先日	平成14年7月12日(2002.7.12)		弁理士 峰 隆司
(33) 優先権主張国	フランス (FR)	(74) 代理人	100109830
			弁理士 福原 淑弘
		(74) 代理人	100084618
			弁理士 村松 貞男

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 絶縁製品、特に熱絶縁製品及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

その E E W 価が 1 5 0 乃至 2 0 0 0 である少なくとも 1 種のエポキシ型樹脂と少なくとも 1 種の不揮発性アミン硬化剤を含むサイジング組成物から得られた少なくとも 1 重量 % の硬化結合剤を包含し、かつ 3 5 0 に少なくとも 1 5 分間加熱したときにフォルムアルデヒドの放出が 5 0 m g / k g (製品) 未満及びメチルイソシアネート (M I C) の放出が 5 0 m g / k g (製品) 未満である、鉱物繊維を基礎とした熱及び / 又は音響絶縁製品の 1 5 0 以上における使用。

【請求項 2】

3 5 0 に少なくとも 1 5 分間加熱したときにフォルムアルデヒドの放出が 2 0 m g / k g (製品) 未満及びメチルイソシアネート (M I C) の放出が 2 0 m g / k g (製品) 未満である、請求項 1 に記載された鉱物繊維を基礎とした熱及び / 又は音響絶縁製品の使用。

【請求項 3】

結合剤は、その E E W 価が 1 6 0 乃至 7 0 0 である少なくとも 1 種のエポキシ型樹脂からなる樹脂又は樹脂混合物を含むサイジング組成物から得られた、請求項 2 に記載された鉱物繊維を基礎とした熱及び / 又は音響絶縁製品の使用。

【請求項 4】

結合剤は、その E E W 価が少なくとも 1 7 0 乃至 3 0 0 である少なくとも 1 種のエポキシ型樹脂からなる樹脂又は樹脂混合物を含むサイジング組成物から得られた、請求項 2 に記

10

20

載された鉱物繊維を基礎とした熱及び/又は音響絶縁製品の使用。

【請求項 5】

絶縁製品の少なくとも 1 の外表面におかれた、坪量（グラマージ）が 10 乃至 300 g / m² である鉱物繊維のウェブを更に包含すること及び、ウェブは少なくとも 1 重量%以上のサイジング組成物から得られた硬化結合剤を包含し、樹脂又は樹脂混合物は EEW 価が 150 乃至 2000 である少なくとも 1 種のエポキシ型樹脂からなること、を特徴とする請求項 1 ~ 4 いずれか 1 項に記載の熱及び/又は音響絶縁製品の使用。

【請求項 6】

絶縁製品の少なくとも 1 の外表面におかれた、坪量（グラマージ）が 10 乃至 300 g / m² である鉱物繊維のウェブを更に包含すること及び、ウェブは少なくとも 1 重量%以上のサイジング組成物から得られた硬化結合剤を包含し、樹脂又は樹脂混合物は EEW 価が 160 乃至 700 である少なくとも 1 種のエポキシ型樹脂からなること、を特徴とする請求項 5 に記載の熱及び/又は音響絶縁製品の使用。

10

【請求項 7】

絶縁製品の少なくとも 1 の外表面におかれた、坪量（グラマージ）が 10 乃至 300 g / m² である鉱物繊維のウェブを更に包含すること及び、ウェブは少なくとも 1 重量%以上のサイジング組成物から得られた硬化結合剤を包含し、樹脂又は樹脂混合物は EEW 価が 17 乃至 300 である少なくとも 1 種のエポキシ型樹脂からなること、を特徴とする請求項 5 に記載の熱及び/又は音響絶縁製品の使用。

【請求項 8】

製品が、150 を超える温度までにも加熱される壁を絶縁するために用いられる請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の使用。

20

【請求項 9】

製品が、150 を超える温度までにも加熱されるオープン、管、耐火部品及び移送装置における利用を意図する装置の壁を絶縁するために用いられる請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の使用。

【請求項 10】

製品が、次の工程：

a) 水、EEW 価が 150 乃至 2000 である少なくとも 1 種の水分散性エポキシ樹脂から実質的になる樹脂又は樹脂混合物、少なくとも 1 種のアミン硬化剤及び添加剤からなるサイジング組成物の調製；

30

b) 融解鉱物組成物の繊維化及び工程 a) で調製されたサイジング組成物の繊維上への噴霧；及び

c) 圧縮可能な繊維ブランケットを形成するためのオープン内におけるサイジング組成物の硬化

を包含する方法によって製造された請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載された使用。

【請求項 11】

製品が、次の工程：

a) 水、EEW 価が 150 乃至 2000 である少なくとも 1 種の水分散性エポキシ樹脂からなる樹脂又は樹脂混合物、少なくとも 1 種のアミン硬化剤及び 0.1 乃至 2% のシラン及び 0 乃至 15% の鉱油を含む添加剤（乾燥樹脂 100 部当りで計算した部）、から実質的になるサイジング組成物の調製；

40

b) 融解鉱物組成物の繊維化及び工程 a) で調製されたサイジング組成物の繊維上への噴霧；及び

c) 圧縮可能な繊維ブランケットを形成するためのオープン内におけるサイジング組成物の硬化

を包含する方法によって製造された請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載された使用。

【請求項 12】

製品が、次の工程：

a) 水、EEW 価が少なくとも 160 乃至 700 である少なくとも 1 種の水分散性エポ

50

キシ樹脂からなる樹脂又は樹脂混合物、少なくとも１種のアミン硬化剤及び添加剤から実質的になるサイジング組成物の調製；

b) 融解鉍物組成物の繊維化及び工程 a) で調製されたサイジング組成物の繊維上への噴霧；及び

c) 圧縮可能な繊維ブランケットを形成するためのオープン内におけるサイジング組成物の硬化

を包含する方法によって製造された請求項 1 ～ 9 のいずれか 1 項に記載された使用。

【請求項 13】

製品が、次の工程：

a) 水、E E W 価が少なくとも 160 乃至 700 である少なくとも１種の水分散性エポキシ樹脂からなる樹脂又は樹脂混合物、少なくとも１種のアミン硬化剤及び 0.1 乃至 2 % のシラン及び 0 乃至 15 % の鉍油を含む添加剤（乾燥樹脂 100 部当りで計算した部）、から実質的になるサイジング組成物の調製；

b) 融解鉍物組成物の繊維化及び工程 a) で調製されたサイジング組成物の繊維上への噴霧；及び

c) 圧縮可能な繊維ブランケットを形成するためのオープン内におけるサイジング組成物の硬化

を包含する方法によって製造された請求項 1 ～ 9 のいずれか 1 項に記載された使用。

【請求項 14】

製品が、次の工程：

a) 水、E E W 価が少なくとも 170 乃至 300 である少なくとも１種の水分散性エポキシ樹脂からなる樹脂又は樹脂混合物、少なくとも１種のアミン硬化剤及び添加剤から実質的になるサイジング組成物の調製；

b) 融解鉍物組成物の繊維化及び工程 a) で調製されたサイジング組成物の繊維上への噴霧；及び

c) 圧縮可能な繊維ブランケットを形成するためのオープン内におけるサイジング組成物の硬化

を包含する方法によって製造された請求項 1 ～ 9 のいずれか 1 項に記載された使用。

【請求項 15】

製品が、次の工程：

a) 水、E E W 価が少なくとも 170 乃至 300 である少なくとも１種の水分散性エポキシ樹脂からなる樹脂又は樹脂混合物、少なくとも１種のアミン硬化剤及び 0.1 乃至 2 % のシラン及び 0 乃至 15 % の鉍油を含む添加剤（乾燥樹脂 100 部当りで計算した部）、から実質的になるサイジング組成物の調製；

b) 融解鉍物組成物の繊維化及び工程 a) で調製されたサイジング組成物の繊維上への噴霧；及び

c) 圧縮可能な繊維ブランケットを形成するためのオープン内におけるサイジング組成物の硬化

を包含する方法によって製造された請求項 1 ～ 9 のいずれか 1 項に記載された使用。

【請求項 16】

工程 a) のサイジング組成物の樹脂がグリシジルエーテル型の水分散性エポキシ樹脂であり、アミン硬化剤は、引火点が 150 以上のアミン硬化剤を包含することを特徴とする請求項 10 ～ 15 のいずれか 1 項に記載の使用。

【請求項 17】

少なくとも１種のエポキシ樹脂は硬化指数 n が 1 未満のグリシジルエーテル型の水分散性エポキシ樹脂であることを特徴とする請求項 10 ～ 16 のいずれか 1 項に記載の使用。

【請求項 18】

工程 a) のサイジング組成物の少なくとも１種の樹脂がノボラック型の水分散性エポキシ樹脂を基礎とすることを特徴とする請求項 10 ～ 17 のいずれか 1 項に記載の使用。

【請求項 19】

10

20

30

40

50

少なくとも１種のアミン硬化剤のNH数が20及び300の間であることを特徴とする請求項10～18のいずれか１項に記載の使用。

【請求項20】

少なくとも１種のアミン硬化剤が、次の成分又は成分の混合物から選ばれることを特徴とする請求項19に記載の使用。

脂肪族アミン、脂環式アミン、芳香族アミン、イミダゾール類、多官能性ヒドラジド及びジシアンジアミド(DCN)。

【請求項21】

絶縁製品の密度が4及び200kg/m³の間である請求項1～20のいずれか１項に記載の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、高温(150以上、特に200乃至500、又は更には一定の鉱物繊維については700以上まで)で用いることができる鉱物繊維を基礎とする製品、特に例えば建物又は装置の熱及び/又は音響絶縁のための鉱物繊維マットのようなガラス繊維又はロックファイバーを基礎とするものを製造するための新規なタイプの合成樹脂の使用に関する。

【0002】

鉱物繊維を基礎とする多くの絶縁材料は、材料の機械的一体性(integrity)を確保する、即ち繊維を共に結合する結合剤を含んでいる。未結合で、脆く、従って多くのダストを発生する繊維の集合内に結合剤の硬化によって囲まれた繊維島の形成を防ぐために、結合剤は繊維上に均一に分散しなければならない。

【0003】

フェノプラスト(フェノール-ホルムアルデヒド)又はアミノプラスト(メラミン-ホルムアルデヒド又は尿素-ホルムアルデヒド)熱硬化性樹脂を用いることは知られている。最も普通に用いられる樹脂はレゾール、即ちアルカリ金属又はアルカリ土類金属触媒の存在下の、オルト及びパラ位置が空いているフェノール及びアルデヒド(主としてホルムアルデヒド)の縮合生成物である。これらの樹脂は、希釈剤としての水、遊離のホルムアルデヒドの量を減少し、かつ結合剤としても作用する尿素、及び油、水性アンモニア、着色剤及び場合により充填剤のような各種添加剤をも含むサイジング組成物に用いられる。

【0004】

鉱物繊維を基礎とする製品が、高温、特に150以上、特に200以上、又は更に300以上及び場合によっては400以上に付され得る用途では、通常のフェノプラスト型結合剤は不満足である。これは、分解し、かつ、望ましくない気体状放出物、特にホルムアルデヒド、メチルイソシアネート(以降MICと称する)及び/又はイソシアン酸(以降ICAと称する)及び/又は他の揮発性有機化合物(以降VOCと称する)を発生するからである。事実、通常のフェノプラスト型結合剤で製造された製品が加熱されたとき、MIC及びICAの放出は150以上で検出され始め、200を超えると重大になる。

【0005】

フェノプラスト型樹脂についてMIC放出を減少するために、本出願人が特許文献1に記載したように、尿素又は尿素誘導体を実質的に含まないフェノール-ホルムアルデヒド樹脂を基礎とするサイジング組成物を用いることが提案された。この解決は、通常のフェノプラスト型結合剤で製造された製品が加熱された場合に起り易いMIC放出を実質的に極めて減少することができるが、従来の結合剤(例えば本出願人の特許EP0480778号に記載された型のもの)で製造された製品の製造中に放出されたホルムアルデヒドの捕捉に劣るので完全には満足できない。

【特許文献1】欧州特許出願EP1022263 放出の問題を解決する他の手段は知られており、有機樹脂を基礎とする結合剤の代りに鉱物結合剤を使用することにある。この

10

20

30

40

50

鉱物結合剤は、500 まで、又は700 までの望ましくない気体放出の問題を解決するのに有利であるが、その使用が制限されるという重大な欠点がある。燐酸アルミニウムを基礎とする結合剤、特にイタリアの会社Poletto社が商品名LEGAREFFとして販売するのはこの使用に適している。

【0006】

まず、このような製品は、ライン特にコンベヤベルトに結合する重大な傾向が認められるため、製造することが困難なことがある。

【0007】

次に、このような結合剤で得られた絶縁製品の機械的品質はフェノプラスト結合剤で得られる製品のものより極めて劣っている。鉱物結合剤は湿分に敏感で貯蔵中に製品が膨潤することが頻繁に観察される。更に実質的な層剥離が観察され、取り扱い中に製品の部分がちぎれる危険性がある。

【0008】

上述の高温に耐えることができる繊維状絶縁の利用が、例えばオープン(特に家庭用電気オープン)分野、耐熱材分野(殻の形態で絶縁が利用される管の耐熱)、耐火分野(例えば防火扉)、移送分野及び核分野において行われることを指摘すべきである。

【0009】

最終製品を製造するには、これらの用途は使用する絶縁製品の取扱、成形及び調節の工程を必要とすることは明らかである。

【0010】

鉱物結合剤を包含する絶縁製品の使用は、有機樹脂を基礎とする結合剤を包含する絶縁製品より一層困難な処理をもたらす、高い廃品率をもたらすことがしばしばである。

【0011】

本発明の目的は、従来技術の既知の解決と比較して望ましくない気体放出を極めて減少しながら、鉱物繊維を基礎とする製品、150 以上、特に200乃至500、又は更にはロックファイバーの場合には700 以上までも使用できる製品、の製造のための合成有機樹脂のタイプを選択することにある。

【0012】

ガラス繊維を基礎とする絶縁製品、特にソーダ-石灰ボロシリケート組成物を有するものの使用は約500 の温度に限定されるが、一般に低含量のアルカリ金属を包含するロックファイバーを基礎とする製品は750 まで又は事実更にはより高い温度で 사용할ことができることに留意すべきである。

【0013】

結合剤を選定するには極めて多数の基準があり、各種のカテゴリーに分れるが、結合材はガラスに全て正しく結合すべきであることを忘れてはならない。

【0014】

まず、結合材が繊維製造工程にレオロジー的に適合することが必須である。関係のない細目には入らないが、ガラス繊維は通常軸が垂直に配置され、融解ガラスの連続流が導入されるスピナーによって製造されることを指摘する。ガラスはスピナーの周囲壁に向かって噴出され極めて多数の小孔からフィラメントの形で脱出する。このフィラメントは細くされ高温高圧気体流で下方に運ばれる。得られる繊維は気体浸透性コンベヤー上に集められ、コンベヤーの速度に応じて厚い又は薄い厚みのブランケットを形成する。ロックファイバーの場合、繊維は水平軸を有するスピナーで通常製造される。

【0015】

サイジング組成物は、その後繊維間の交差点に好ましくは位置し弾性の繊維性ブランケットが得られるように、こうして製造された繊維上に分配されなければならない。従って繊維が個別の繊維である間、即ちブランケットの形態になる前にサイジング組成物を噴霧することが好ましい。結果としてサイジング組成物は、気体細化流を発生する燃焼器の下に繊維回収ホッパー内に噴霧する。この選択の結果はサイジング組成物の処方における可燃性及び/又は汚染性有機溶剤の使用の排除、回収ホッパーにおける火災及び/又は汚染の

10

20

30

40

50

危険が高くなり過ぎることの排除である。更に、結合材として作用する樹脂は所望の成形作業の前に硬化するほど速過ぎてはならない。

【 0 0 1 6 】

第 2 に、硬化が速過ぎてはならないとしても、長過ぎることはできない(プレゲル化の危険)。完全硬化は高温(略 2 5 0)オープン内滞留の後高生産率に適合する時間内に完了しなければならないからである。

【 0 0 1 7 】

最後に、樹脂及びその使用方法是、ガラスの繊維化に適合するように余り費用のかからないものでなければならず、直接的又は間接的に望ましくない又は汚染した流出物の形成をもたらすものであってはならない。

10

【 0 0 1 8 】

これらの目的は、樹脂が実質的に少なくとも 1 種のエポキシ型樹脂からなるサイジング組成物を用いることによって達成される。本発明で選ばれるエポキシ樹脂は、E E W 価(エポキシ当量重量(Epoxy Equivalent Weight)、エポキシ官能基のモル当り樹脂のグラムでの重量に対応する当業者に既知のパラメータ) 1 5 0 及び 2 0 0 0 の間、好ましくは少なくとも 1 6 0 及び/又は多くて 7 0 0 、又は更には少なくとも 1 7 0 、又は少なくとも 1 7 0 及び/又は多くても 3 0 0 である樹脂である。事実、本発明者はこれらの樹脂が望ましくない気体の極めて低レベルの放出を有利に得ることを可能にし、絶縁のための繊維用の鉱物繊維に用いられるサイジング組成物の噴霧の既知方法に適合することを明らかにしている。本発明による熱及び/又は音響絶縁製品は、サイジング組成物からの硬化した結合材を少なくとも 1 重量%、又は 2 重量%及び更には 4 重量%以上包含する。

20

【 0 0 1 9 】

従って、有機樹脂(水に溶解でき又は乳化でき又は分散でき及び従って噴霧し易い)の使用の容易さが有利に得られる。このような樹脂で製造される絶縁製品は取扱い及び成形が容易である。驚くべきことに、この製品は、1 5 0 以上、特に 2 0 0 及び 5 0 0 の間又は更にはロックファイバーの場合には 7 0 0 以上まで使用する間に望ましくない気体を全く又は極めて僅かしか発生しない。

【 0 0 2 0 】

「望ましくない気体」の語は、特にホルムアルデヒド、M I C、I C A、及び他の揮発性有機化合物(V O C s)を意味すると理解される。

30

【 0 0 2 1 】

本発明の目的において、3 5 0 に、特に少なくとも 1 5 分間、好ましくは 2 0 分間、特に 1 時間以上加熱した、結合材を包含し、鉱物繊維を基礎とする絶縁製品の試料が放出する気体の量は特徴的で所期の用途における絶縁操作の代表である。3 5 0 で 1 時間滞留すると殆ど全ての望ましくない気体が放出されると考えられるからである。試験製品の重量で標準化した放出気体量を測定する。上記試験で測定された量が 5 0 m g / k g 未満、好ましくは 2 0 m g / k g 及び更には 1 0 m g / k g 未満である場合には望ましくない気体は殆ど放出されないと考えられる。

【 0 0 2 2 】

本発明による樹脂について、1 5 0 以上で、特に 2 0 0 及び 5 0 0 の間又は更にロックファイバーの場合には 7 0 0 以上まで用いることができ、及び少なくとも 1 重量%、又は少なくとも 2 重量%及び更には 4 重量%の硬化有機樹脂を包含し、3 5 0 に少なくとも 1 5 分間加熱したときにホルムアルデヒドの放出が少なくとも 5 0 m g / k g (製品)未満、特に 2 0 m g / k g 未満及び更には 1 5 m g / k g 未満及びメチルイソシアネート(M I C)の放出が 5 0 m g / k g (製品)未満、特に 2 0 m g / k g 未満及び更には 1 0 m g / k g 未満である、鉱物繊維を基礎とする熱及び/又は音響絶縁製品が得られる。

40

【 0 0 2 3 】

本発明のサイジング組成物は、E E W 価が 1 5 0 及び 2 0 0 0 の間、好ましくは少なくとも 1 6 0 及び/又は多くても 7 0 0 、又は更には少なくとも 1 7 0 及び/又は多くても 3

50

00である、少なくとも1種のエポキシ樹脂から実質的になる樹脂又は樹脂混合物を、不揮発性アミン硬化剤と共に、及び乾燥樹脂100部当たり計算した重量部の添加剤を含んで、水に希釈又は乳化して得られる。乾燥樹脂の100部当たりの部で計算して、0.1乃至2部のシラン及び/又は0乃至15部の鉱油を添加することが好ましい。

【0024】

アミン硬化剤は、MW比（活性水素数に対するアミンの分子量）で定義されるアミン/H当量で特に特徴付けられる。好ましいアミンは、20及び300の間の「NH数」と称されるアミン/H当量を有する。

【0025】

本発明のエポキシ樹脂の間で、本出願人の欧州特許EP0369848に記載されているグリシジルエーテルタイプの樹脂でできたものが挙げられる。

10

【0026】

EP0369848に記載されたエポキシ樹脂が特に有利である。この出願では、これらの樹脂が、繊維化及び続くオープン処理（約250）の間に望ましくない汚染放出物の形成を直接的又は間接的に特に生じないから有利であると記載している。然し、この樹脂は150以上、特に200及び500の間、又は更にロックファイバーの場合には700以上までにおいて使用できる製品の製造を、特にMCI及びICAの放出を極めて低くしながら、可能にすることについては全く予測できなかったのである。

【0027】

グリシジルエーテル型のエポキシ樹脂の中で、次の商品名で挙げる樹脂が、特に適していることが明らかになった。

20

【0028】

- RESOLUTION社からのエマルジョン樹脂：EPIREZ 3510 W60 (EEW=185~215)、EPIREZ 3515 W60 (EEW=225~275) 及びEPIREZ 3522 W60 (EEW=615~715)；

- RESOLUTION社からの乳化用樹脂：EPICOTE 828 (EEW=184~190) 及びEPICOTE 255 (EEW=193~205)；及び

- ダウケミカル社からの乳化用樹脂：DER330 (EEW=176~185) 及びDER331 (EEW=182~192)。

【0029】

30

グリシジルエーテル型の他のエポキシ樹脂は、温度及び火災抵抗性が改良された製品を与えるので特に有利である。これはハロゲン化グリシジル-エーテル型エポキシ樹脂、特にジプロモフェニルグリシジルエーテルの誘導体で、例えば次の化合物である。

【0030】

ジプロモフェニルグリシジルエーテル、2-メチル-4,6-ジプロモフェニルグリシジルエーテル、4-メチル-2,6-ジプロモフェニルグリシジルエーテル、2-ブチル-4,6-ジプロモフェニルグリシジルエーテル、4-イソオクチル-2,6-ジプロモフェニルグリシジルエーテル、2-フェニル-4,6-ジプロモフェニルグリシジルエーテル、4-クミル-2,6-ジプロモフェニルグリシジルエーテル。

【0031】

40

他の群のエポキシ化合物も良好な結果を与える：これらは例えば樹脂EPIREZ 5003-W55 (EEW=195~215) のようなノボラックエポキシ樹脂である。

上述したエポキシ樹脂の混合物を用いることも可能であり、有利である。

【0032】

硬化剤として用いられるアミンに関しては、脂肪族、脂環族又は芳香族アミン、又はイミダゾール、多官能性ヒドラジッド又はジシアンジアミドを用いることができる。

【0033】

本発明における例として、次のものを指摘できる。

【0034】

- 脂肪族アミン：ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、RESOLUTIONからのE

50

PICTURE3295のようなテトラエチレンペンタミン (T E P A)、ポリグリコールジアミン及びm-キシレンジアミン；

-脂環族アミン：1,3-ビス (アミノエチル) シクロヘキサン、4,4-ジアミノシクロヘキシルメタン、メタンジアミン及び2,6-ジアミノシクロヘキサノール；

-芳香族アミン：メタフェニレンジアミン、ジアミノジフェニルスルホン及びジエチルトルエンジアミン；及び

-イミダゾール、1-メチルイミダゾール、2-メチルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール及び2-フェニルイミダゾールのようなイミダゾール類。

【 0 0 3 5 】

10

本発明は、鉱物繊維を基礎とする熱及び/又は音響絶縁製品であって、150 以上、特に200乃至500、又は更にはロックファイバーの場合は700 以上までも使用でき、サイジング組成物から得られた結合材を少なくとも1重量%、又は少なくとも2重量%及び更には4重量%以上包含し、その樹脂又は樹脂混合物はE E W価が150乃至2000、好ましくは少なくとも160及び/又は多くても700、又は更には少なくとも170及び/又は多くても300である少なくとも1種のエポキシ型樹脂から実質的になるものにも関する。

【 0 0 3 6 】

結合材が硬化した後、硬化中にエポキシ官能基が反応すること及びアミン架橋及びアルコール官能基が繊維を被覆する結合材中に認められることに留意すべきである。

20

【 0 0 3 7 】

更に、着色剤が添加されていないときは、製品は白色である。

【 0 0 3 8 】

本発明の熱及び/又は音響絶縁製品は、該絶縁製品の少なくとも1の外表面におかれた、鉱物繊維のウェブ、特にガラス繊維、そのグラマージ(grammage)は例えば10乃至300 g / m²、を更に包含することが有利である。このウェブは、E E W価が150乃至2000、好ましくは少なくとも160及び/又は多くても700、又は更には少なくとも170及び/又は多くても300である少なくとも1種のエポキシ型樹脂から実質的になるサイジング組成物から得られた結合材の少なくとも1重量%、又は少なくとも2重量%及び更には4重量%以上を包含することが好ましい。

30

【 0 0 3 9 】

更に本発明は、150 以上、特に200乃至500、又は更にはロックファイバーの場合は700 以上までも使用できる、鉱物繊維、特にガラス繊維を基礎とする熱及び/又は音響絶縁製品の製造方法にも関し、この方法は次の工程を包含する。

a) 水、E E W価が150乃至2000、好ましくは少なくとも160及び/又は多くても700、又は更には少なくとも170及び/又は多くても300である少なくとも1種の水分散性エポキシ樹脂から実質的になる樹脂又は樹脂混合物、少なくとも1種のアミン硬化剤及び添加剤(乾燥樹脂100部当りで計算した部)、特に0.1乃至2%のシラン及び特に0乃至15%の鉱油から実質的になるサイジング組成物の調製；

b) 融解鉱物組成物の、特に内部遠心法(特にガラス繊維用のスピナーの垂直軸)又は外部遠心法(特にロックファイバー用の水平軸)による繊維化及び工程a)で調製したサイジング組成物の繊維上への噴霧；及び

40

c) 圧縮できるファイバーブランケットの形成のためのサイジング組成物のオープン内、特にほぼ250 での硬化。

【 0 0 4 0 】

本発明による方法の実施に好ましい方法において、工程a)のサイジング組成物はグリシジルエーテル型の水分散性エポキシ樹脂及び引火点が150 以上のアミン硬化剤を包含する。

【 0 0 4 1 】

本発明の方法において、少なくとも1種の上記エポキシ樹脂は、架橋指数nが1未満、

50

好ましくは 0.2 未満であるグリシジルエーテルであることが有利である。

【0042】

他の好ましい実施の方法においては、工程 a) のサイジング組成物はノボラック型の水分散性エポキシ樹脂を包含する。

【0043】

上記樹脂の混合物が本発明の範囲内であることはいうまでもない。

【0044】

少なくとも 1 種の硬化剤の当量モル重量が 100 g 未満であることが好ましい。

【0045】

実施の好ましい方法によると、少なくとも 1 種の硬化剤はジシアンジアミド (DCN) をベースとするものである。 10

【0046】

本発明は、密度が 4 乃至 200 kg/m³ である絶縁製品の製造方法の利用にも関する。

【0047】

本発明は、鉱物繊維を基礎とする熱及び/又は音響絶縁製品であって、150 以上、特に 200 乃至 500、又は更にロックファイバーの場合には 700 以上までの温度に加熱されることがあるものの絶縁壁、特にオープン壁、パイプ、耐火部品、移送装置、核産業に利用することを意図した装置の壁用の上記した及び/又は上記方法で製造された製品の利用にも関する。 20

【実施例】

【0048】

本発明の他の特徴は、次の処方（通常のように、処方における 100 部は樹脂及び触媒又は硬化剤で表し、添加剤は追加の部で示す）に対応するサイジング組成物 A、B、C、D、E で実施した比較試験との関係で詳細に説明する。

【0049】

比較例 A、B 及び C：

サイジング組成物 A：

・フェノール樹脂	80 部
・尿素	20 部
・アミノシラン	0.5 部
・鉱油	9 部
・硫酸アンモニウム	3 部
・水性アンモニア (20% 溶液)	6 部

30

サイジング組成物 A に用いたフェノール樹脂は特許出願 EP 0 1 4 8 0 5 0 号に記載した型のものであり、標準絶縁製品の製造に用いられるものに対応する。

【0050】

サイジング組成物 B：

・フェノール樹脂	100 部
・尿素	0 部
・アミノシラン	0.5 部
・鉱油	9 部
・硫酸アンモニウム	3 部
・水性アンモニア (20% 溶液)	6 部

40

このサイジング組成物は EP 1 0 2 2 2 6 3 号 (例番号 1) に記載された型のものである。

【0051】

サイジング組成物 C：

・燐酸アルミニウムをベースとする鉱物結合材	100 部
・アミノシラン	0.5 部

50

- ・油 9 部
- 本発明による例 D 及び E :
- サイジング組成物 D :
 - ・エポキシ樹脂 : RESOLUTIONからのEPIREZ3510W60 8 8 部
 - ・DCN (ジシアンジアミド) 硬化剤 1 2 部
 - ・2,4,6-トリス (ジメチルアミノエチル) フェノール促進剤 1 部
 - ・アミノシラン 0 . 5 部
 - ・油 9 部
- サイジング組成物 E :
 - ・エポキシ樹脂 : RESOLUTIONからのEPIREZ3510W60 8 0 部
 - ・硬化剤 : T E P A 2 0 部
 - ・アミノシラン 0 . 5 部
 - ・油 9 部

絶縁製品は、上記サイジング組成物を同一の繊維化条件で噴霧し製品が4.5重量%の結合材を含むようにして製造した。

【 0 0 5 2 】

これらの製品からの気体の放出を測定した。

測定プロトコルは次の通りであった。これらのサイジング組成物を鉍物ウールファイバー上に噴霧した。噴霧量は全ての試料に同一である。各試料 (結合材の硬化後) の 1 g を管状炉で 3 5 0 に 1 時間、流量 2 l / 分の空気で加熱した。空気で炉の出口に送られるメチルイソシアネート (M I C) 及び I C A の量を O S H A No. 54 標準に従って測定した (M I C 及び I C A を捕捉する反応体を含浸させた固体トラップで M I C を捕捉し、次いで同一反応体を含む安全バブラーにより、最後に H P L C を用いた U V 蛍光検出による M I C 及び I C A の定量測定)。ホルムアルデヒド放出は管状炉で 3 5 0 に加熱された最終生成物が放出するホルムアルデヒドの量で測定した : 1 0 g の試料を 3 5 0 の管状炉に入れ、再構成した空気の気体流を試料に 1 時間通した ; 放出されたホルムアルデヒドを直列に 2 個のバブラーで捕捉した ; これらは H P L C 品質の水 5 0 m l で満たされている ; 各バブラーは Lange 法で測定し、結果は製品 k g 当りのホルムアルデヒド (m g) で表した。試験の結果は表 1 に示す。

【表 1】

表 1

サイジング組成物	ホルムアルデヒド mg/kg 製品	M I C (メチル イソシアネート) mg/kg 製品	I C A (イソシアノン酸) mg/kg 製品
A	6 0	9 0	1 4 0
B	1 1 0	1 8	2 0
C	8	2	2
D	8	1 . 5	1 0
E	1 1	2	8

【 0 0 5 3 】

本発明による製品で得られた結果は顕著であり、有機結合材の従来技術とは実質的に極めて異なることが明らかである。

【 0 0 5 4 】

サイジング組成物 D 及び E で得られた製品が放出するホルムアルデヒドは 2 0 m g / k

g 未満、M I C は 1 0 m g / k g 未満及び I C A は 2 0 m g / k g 未満であるのに対し、既知のフェノプラスチック溶液いずれもホルムアルデヒド放出を 5 0 m g / k g 未満及び M I C 放出を 1 0 m g / k g 未満にすることはできなかったからである。

【 0 0 5 5 】

本発明の溶液を用いて、気体放出に関し鉍物結合材(例 C)で得たのと全く同等の結果を得た。

【 0 0 5 6 】

上述したように、鉍物結合材の欠点はその結合材で得られる製品の機械的特性に関するもので、特性が有機結合材で得られるものより劣り、湿潤老化で劣化もする。

【 0 0 5 7 】

この点を示すため、比較試験を表 2 に示す。この表では、製造後に測定した引張り強度 (R T fab) 及び、1 0 0 % 相対湿度で 1 0 7 °C の温度のオートクレーブで 1 5 分間老化させた促進老化試験後に測定した引張り強度 (R T 15' autoclave) が種々の製品の密度 (約 1 0 k g / m³ 及び 3 5 k g / m³) について示されている。

【 0 0 5 8 】

引張り強度 (R T) は、硬化工程後にとられた製品から打抜きで切取った環状試料について A S T M C 6 8 6 - 7 1 T によって測定した。

【 0 0 5 9 】

環状試料は試験機械の 2 個の円筒状マンドレルの間に置いた。一方のマンドレルを一定速度で動かし、環を破断する力 F (グラム力) を測定した。引張り強度 R T を F / M で定義する。ここで、M は試料の質量 (グラム) である。

【 0 0 6 0 】

用いた環状試料は、長さが 1 2 2 m m、幅が 4 6 m m、外部端の切断の曲率半径は 3 8 m m 及び内部端のは 1 2 . 5 m m の円環であった。

【表 2】

表 2

サイジング 組成物	密度 k g / m ³	R T fab	R T 15' autoclave
A	1 1	2 3 0	1 1 4
A	3 5	3 5 0	1 7 5
C	3 2	1 6 0	4 0
D	1 2	2 2 0	8 0
D	3 5	3 7 0	1 4 0

【 0 0 6 1 】

機械試験の結果は、本発明による製品(例 D)について、製造後のフェノフォスフェート樹脂(例 A)によるものと実質的の同等 (類似、及び場合によっては一層良好) であり、促進老化試験後にも極めて満足のままである結果が得られることを明らかにしている。

【 0 0 6 2 】

これらの結果は、鉍物結合材(例 C)で製造した製品の製造後 (結果の 2 の因子) 及び促進老化試験の後 (結果の 3 ~ 4 の因子) の特性に対して、本発明による製品の機械的特性が極めて優れていることを示している。

フロントページの続き

(72)発明者 エスパール、フィリップ

フランス国、エフ - 6 0 2 7 0 グビュー、リュ・デ・プリムベル 2

(72)発明者 マイユーズ、ブルノ

フランス国、エフ - 6 0 2 9 0 ヌイイー・スー・クレルモン、リュ・デ・タムプリエール 1 6

審査官 近野 光知

(56)参考文献 特許第 2 9 2 5 5 9 7 (J P , B 2)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C04B 2/00 ~ 32/02

C03B 37/00 ~ 37/16