

(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2016-517908
(P2016-517908A)

(43) 公表日 平成28年6月20日(2016.6.20)

(51) Int.Cl.

CO8J 9/236 (2006.01)

F 1

CO8J 9/236 CET
CO8J 9/236 CFA

テーマコード(参考)

4 F O 7 4

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 27 頁)

(21) 出願番号 特願2016-512172 (P2016-512172)
 (86) (22) 出願日 平成26年5月7日 (2014.5.7)
 (85) 翻訳文提出日 平成27年11月11日 (2015.11.11)
 (86) 國際出願番号 PCT/AU2014/050029
 (87) 國際公開番号 WO2014/179842
 (87) 國際公開日 平成26年11月13日 (2014.11.13)
 (31) 優先権主張番号 2013901615
 (32) 優先日 平成25年5月7日 (2013.5.7)
 (33) 優先権主張国 オーストラリア (AU)

(71) 出願人 515300929
 エクスマラム ピーティーワイ リミテッド
 X F L A M P T Y L T D
 オーストラリア, ヴィクトリア 3205,
 サウス メルボルン, アルバート
 ロード 150, レベル 3, スイート 3.01
 (74) 代理人 100107456
 弁理士 池田 成人
 (74) 代理人 100162352
 弁理士 酒巻 順一郎
 (74) 代理人 100123995
 弁理士 野田 雅一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フォーム複合材

(57) 【要約】

本発明は、発泡性ポリスチレン粒子、フェノールレゾール樹脂、発泡性熱可塑性ミクロスフェア及び酸性触媒を含む、ポリスチレン-フェノールフォーム複合材及び前駆体組成物を開示する。本複合材は優れた難燃性を示し、標準発泡されたポリスチレン加工装備で好適に製造されてもよい。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記の (a) ないし (d) を含む、微粒子組成物。
 (a) 発泡性ポリスチレン粒子、
 (b) フェノールレゾール樹脂、
 (c) 発泡性熱可塑性ミクロスフェア、及び
 (d) 酸性触媒。

【請求項 2】

発泡性ポリスチレン粒子が部分的に発泡される、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 3】

10

発泡性ポリスチレン粒子の密度が $5 \text{ kg} / \text{m}^3$ ないし $20 \text{ kg} / \text{m}^3$ である、請求項 1 又は請求項 2 に記載の組成物。

【請求項 4】

1 つ以上の充填材をさらに含む、請求項 1 ないし請求項 3 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 5】

充填材が組成物の総重量を基準として、0.5 重量% ないし 60 重量% の量で存在する、請求項 4 に記載の組成物。

【請求項 6】

20

充填材が表面処理された充填材である、請求項 5 に記載の組成物。

【請求項 7】

フェノールレゾール樹脂が下記の a) ないし d) の特性のうちの 1 つ以上を有する反応性レゾール樹脂から由来される、請求項 1 ないし請求項 6 のいずれか一項に記載の組成物。

- (a) 500 cP ないし 4,000 cP の粘度、
- (b) 2 重量% ないし 7 重量% の水分含量、
- (c) 25% 未満の遊離フェノール含量；又は
- (d) 3% 未満の遊離ホルムアルデヒド含量。

【請求項 8】

30

発泡性熱可塑性ミクロスフェアは、平均粒径が 1 ミクロンないし 50 ミクロンであり、発泡性ミクロスフェアが、熱可塑性ポリマーシェル内にカプセル化された推進剤を含む、請求項 1 ないし請求項 7 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 9】

熱可塑性ポリマーシェルが、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、 - クロロアクリロニトリル、 - エトキシアクリロニトリル、スマロアクリロニトリル、クロトアクリロニトリル、アクリルエステル、メタクリルエステル、ビニルクロリド、ビニリデンクロリド、ビニリデンジクロリド、ビニルピリジン、ビニルエステル、及びこれらの誘導体又は混合物からなる群より選択されるモノマーに由来する、請求項 8 に記載の組成物。

【請求項 10】

40

酸性触媒が、有機強酸、有機強酸のエステル、無機弱酸、無機弱酸のエステル、又はこれらの混合物から選択される、請求項 1 ないし請求項 9 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 11】

下記の (a) ないし (c) を含むポリスチレン - フェノールフォーム複合材。

- (a) 発泡されたポリスチレン、
- (b) 硬化されたフェノールレゾール樹脂、及び
- (c) 発泡された熱可塑性ミクロスフェア。

【請求項 12】

発泡されたポリスチレン及び / 又は発泡された熱可塑性ミクロスフェアが少なくとも部分的に、フェノール樹脂に可溶化される、請求項 12 に記載の複合材。

【請求項 13】

50

複合材が、複合材の総重量を基準として、30重量%ないし70重量%の(a)、20重量%ないし60重量%の(b)、及び0.5重量%ないし5重量%の(c)を含む、請求項11又は請求項12に記載の複合材。

【請求項14】

複合材の間隙体積が5%未満、好ましくは1%未満、より好ましくは0.5%未満である、請求項11ないし請求項13のいずれか一項に記載の複合材。

【請求項15】

複合材のASTM C272による吸水率が8体積%未満である、請求項11ないし請求項14のいずれか一項に記載の複合材。

【請求項16】

ISO 17554に準拠して測定された50kWでの比質量減少率が8g/m²・s未満である、請求項11ないし請求項15のいずれか一項に記載の複合材。

【請求項17】

複合材がASTM30.4に準拠して厚み100mmのパネルに対して10分超過の絶縁不良時間を示す、請求項11ないし請求項16のいずれか一項に記載の複合材。

【請求項18】

発泡されたポリスチレン粒子が、平均粒径が0.1mmないし5mmである発泡性ポリスチレン粒子から由来され、

発泡性ポリスチレン粒子が、発泡剤を含む、請求項11ないし請求項17のいずれか一項に記載の複合材。

【請求項19】

発泡された熱可塑性ミクロスフェアが、平均粒径が1ミクロンないし50ミクロンである発泡性熱可塑性ミクロスフェアから由来され、

発泡性ミクロスフェアが、熱可塑性ポリマーシェル内にカプセル化された推進剤を含む、請求項11ないし請求項18のいずれか一項に記載の複合材。

【請求項20】

熱可塑性ポリマーシェルが、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、-クロロアクリロニトリル、-エトキシアクリロニトリル、スマロアクリロニトリル、クロトアクリロニトリル、アクリルエステル、メタクリルエステル、ビニルクロリド、ビニリデンクロリド、ビニリデンジクロリド、ビニルピリジン、ビニルエステル、及びこれらの誘導体又は混合物からなる群より選択されるモノマーに由来する、請求項19に記載の複合材。

【請求項21】

1つ以上の充填材をさらに含む、請求項11ないし請求項20のいずれか一項に記載の複合材。

【請求項22】

充填材が表面処理された充填材である、請求項21に記載の複合材。

【請求項23】

請求項11ないし請求項22のいずれか一項によるフォーム複合材を含む、建築用複合材ブロック、パネル又はシート。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示内容は、ポリスチレン-フェノールフォーム複合材、及び複合材の製造に好適な微粒子組成物に関する。フォーム複合材は、限定されるものではないが、特に、絶縁及び耐火適用に有用な、有利な特性を有する。

【背景技術】

【0002】

ポリスチレンフォームスラブ又は構造は、ビル建築で断熱又は防音のため広く用いられる。ポリスチレンフォームスラブ又は構造の製造のための従来の工程は下記の通りである。

10

20

30

40

50

1. 発泡性ポリスチレンは、粒径に対して等級付けされた微粒子形態でメーカーから供給される。該微粒子状ポリスチレンは、これに溶解されるペンタンのような発泡剤を一部有する。

2. 粒子は流動層において、通常蒸気によって熱に晒される。粒子が流動層の下部から上部に移ることによって粒子は軟化され、ペンタンが固体溶液から失われることによって、放出された気体は軟化されたポリスチレン粒子がこれらの本来の体積の50倍まで発泡されるようになる。粒子は非常に低い密度を有するほぼ球形となる。発泡されたポリスチレン粒子は層の上部で収集される。粒子は、このような一次発泡工程後にも依然として少量のペンタンを含む。

3. 乾燥粒子は、壁が多数の小さな穴によって貫通されるモールド内に導入する。その後、乾燥粒子は圧縮されてもよい。蒸気は、ポリスチレン粒子を含む容器内に導入される。ポリスチレン粒子は軟化され、残ったペンタンは放出される。この2ステップにおいて、モールド壁によって含有されるチャージ(charge)が体積膨脹して、粒子に力を加えてこれらを融合させ、单一かつ軽量の発泡されたポリスチレンフォームを形成する。

4. モールドがブロック形態である場合、発泡されたポリスチレンのブロックは引き続きスラブでスライスされる。これらスライスは、絶縁壁又はパネルの中心部として用いられてもよい。

【0003】

ポリスチレンフォームの短所は、火で燃えたりかつ／又は火で溶けたりして構造強度を失う傾向が高いという点である。それに対し、フェノール樹脂マトリックスを含むフォーム、すなわち、フェノールフォームは物質の一種類であって、これらの優れた耐火性及び熱的特性は知られているが、多くの適用分野において、これらの商業的な潜在性は高い脆性及び摩損度を特徴とするこれらの不良な構造的特性によって阻害される。

【0004】

上記限界のうちの1つ以上を解決する新規フォーム生産物及び組成物を確認することが好ましいであろう。

【発明の概要】

【0005】

本発明は、下記の(a)ないし(d)を含む、微粒子組成物を提供する。

(a) 発泡性ポリスチレン粒子、

(b) 反応性フェノールレゾール樹脂、

(c) 発泡性熱可塑性ミクロスフェア、及び

(d) 酸性触媒。

【0006】

微粒子組成物は、実質的に流動性である、優れた取り扱い品質を有する。有利な流動性は、製造作動の間に粒子の輸送及び操作を容易に行うことができる。さらに、レゾール樹脂は非常に反応性ではあるが、これは潜在的な状態で微粒子組成物に存在し、硬化を誘導するために好適に活性化され得る。

【0007】

反応性フェノールレゾール樹脂は部分的に硬化された状態で微粒子組成物に存在してもよい。

【0008】

本願において用いられるように、「部分的に硬化された状態」という用語は、フェノールレゾール樹脂が80℃超過又は70℃超過の温度で処理されていなくてもよいことを意味する。また、フェノールレゾール樹脂は1時間超過の間に80℃超過又は70℃超過の温度で処理されないこともある。他の例として、フェノールレゾール樹脂は、0.5時間超過の間に80℃超過又は70℃超過の温度で処理されなくてもよい。

【0009】

微粒子組成物は実質的に乾燥することができる。本脈絡において用いられる、「実質的に」という用語は、微粒子組成物が組成物と水の総重量を基準として、水を10重量%未

10

20

30

40

50

満、水を 7 重量 % 未満、水を 5 重量 % 未満、水を 3 重量 % 未満、水を 1 重量 % 未満又は水を 0 重量 % で含有することを意味する。微粒子組成物は固着乾燥状態であってもよい。

【0010】

反応性フェノールレゾール樹脂は水で実質的に不溶性であってもよい。

【0011】

本願に開示されるような微粒子組成物は上記開示される特徴のうちの任意の 1 つ又は任意の組み合わせを有することができる。

【0012】

微粒子組成物は充填材、特に補強充填材をさらに含んでもよい。様々な充填材が入手可能である。1つ以上の充填材は、最終生成物に求められる特徴に基づいて用いてもよい。好適な非制限的充填材としては、微粒子シリカ、タルク、カオリン、クレー及び二酸化チタン、ガラス纖維、ナノ複合材及びナノ粒子を含む。無機化合物、特に微粒子無機化合物が用いられてもよい。充填材は、微粒子組成物の総重量を基準として、0.5 重量 % ないし 60 重量 %、1 重量 % ないし 20 重量 %、又は 2 重量 % ないし 15 重量 % の量で存在してもよい。

10

【0013】

微粒子充填材の特性は、例えば、充填材の表面特性を改善させるため、1つ以上の製剤で処理されることで好適に改善されてもよい。このような処理は、例えば、液体、特に水性液体で可溶性充填材の溶解度を減少させることができる。改善剤の選択は、充填材の所望する特徴によって異なってくるであろう。好ましい部類の改善剤としてはシランを含む。

20

【0014】

充填材は、粒径が 0.1 mm ないし 5 mm、又は 0.5 mm ないし 2 mm であってもよい。微粒子充填材は顆粒型ホウ酸であってもよい。粒径が約 1 mm である顆粒型ホウ酸が好適である。顆粒型ホウ酸はシランで処理され、シランがコーティングされた顆粒型ホウ酸を生成することができる。シランは、ホウ酸の水溶性を減少させるように作用する。

30

【0015】

微粒子組成物は、酸性触媒の存在下で、発泡性ポリスチレン粒子、フェノールレゾール樹脂、熱可塑性発泡性ミクロスフェア、及び選択的に充填材を組み合わせることで製造されてもよい。

30

【0016】

微粒子組成成分の少なくとも 1 つは水溶液、分散液又は懸濁液の形態で提供されてもよい。部分硬化を伴うことができる微粒子組成物の形成工程中に、少なくとも一部の水は組成物から除去されてもよく、その結果、微粒子組成物は実質的に乾燥するようになり、自由流動して容易に輸送することができる。本脈絡において用いられるように、用語「実質的に」とは、微粒子組成物が組成物と水の総重量を基準として、水を 10 重量 % 未満、水を 7 重量 % 未満、水を 5 重量 % 未満、水を 3 重量 % 未満、水を 1 重量 % 未満又は水を 0 重量 % で含有することを意味する。

40

【0017】

発泡性ポリスチレン粒子

発泡性ポリスチレン粒子は、平均粒径が 0.1 mm ないし 5 mm、0.5 mm ないし 3 mm、0.5 mm ないし 1.5 mm、又は 0.7 mm ないし 1.0 mm であってもよい。

【0018】

発泡性ポリスチレン粒子の密度は $5 \text{ kg} / \text{m}^3$ ないし $20 \text{ kg} / \text{m}^3$ 、 $7 \text{ kg} / \text{m}^3$ ないし $18 \text{ kg} / \text{m}^3$ 、又は $9 \text{ kg} / \text{m}^3$ ないし $14 \text{ kg} / \text{m}^3$ であってもよい。

【0019】

発泡性ポリスチレン粒子は、少なくとも 1 つの発泡剤を含有してもよい。好ましいポリスチレン発泡剤は、揮発性液体であり、発泡剤の蒸発を通じて、又は加熱される場合に発泡剤の分解を通じて吹き込みガスを発生させる、液体物理的発泡剤を含む。

50

【0020】

発泡性ポリスチレン粒子に存在する発泡剤の量は、1重量%ないし12重量%、2重量%ないし10重量%、又は4重量%ないし8重量%であってもよい。

【0021】

使用に好適な多くの発泡剤が当該技術分野によく知られている。発泡剤は、-50ないし100、又は0ないし50の大気圧沸点を有する液体であってもよい。

【0022】

発泡剤の例としては、炭化水素、ハロゲン化された炭化水素、アルコール、ケトン及びエーテルのような有機化合物を含む。炭化水素発泡剤の具体的な例としては、プロパン、ブタン、ペンタン、イソペンタン及びヘキサンを含む。ペンタンは例示的な発泡剤である。

10

【0023】

発泡性ポリスチレン粒子は、ポリスチレンフォーム粒子を形成するために吹き込まなければならぬポリスチレン粒子の製造に一般に用いられるスチレンモノマーに由来することができる。単独モノマーとしてスチレンを用いるだけでなく、他の添加重合可能なモノマーが用いられてもよく、このようなコポリマーは、本明細書においてポリスチレンという用語に包含される。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。

【0024】

発泡性ポリスチレン粒子は発泡されていないかもしくは部分的に発泡されたポリスチレン粒子又はこれらの混合物であってもよい。発泡性ポリスチレン粒子は部分的に発泡されていてもよい。

20

【0025】

発泡性ポリスチレン粒子は、1つ以上の添加剤、例えば、難燃剤、煤煙抑制剤、静電気防止剤、流動性改善剤、フォーミング改善剤、及び発泡性ポリスチレン粒子において一般に確認されるか用いられる他の添加剤の添加によって改善されてもよい。例えば、発泡性ポリスチレン粒子は、炭素又はグラファイトでコーティングされるか含浸されてもよい。

【0026】

フェノールレゾール樹脂

フェノールに対するホルムアルデヒドの比が1超過（通常約1.5）で製造された塩基-触媒されたフェノール-ホルムアルデヒド樹脂はレゾールと称される。微粒子組成物に存在するフェノールレゾール樹脂は、25の温度で粘度が500cPないし4,000cPであるか、25の温度で粘度が1000cPないし3000cPである反応性フェノールレゾール樹脂は、反応性フェノールレゾール樹脂と水の総重量を基準として水分含量が2重量%ないし7重量%であってもよく、反応性フェノールレゾール樹脂と水の総重量を基準として水分含量が3重量%ないし6重量%であってもよい。反応性フェノールレゾール樹脂は、反応性フェノールレゾール樹脂と水の総重量を基準として遊離フェノール含量が25重量%未満、20重量%未満、又は18重量%未満であってもよい。遊離フェノール含量は10重量%ないし20重量%、又は14重量%ないし18重量%であってもよい。反応性フェノールレゾール樹脂は、遊離ホルムアルデヒド含量が、反応性フェノールレゾール樹脂と水の総重量を基準として3重量%未満又は1重量%未満であってもよい。反応性フェノールレゾール樹脂はpHが7以下であってもよく、pHが6.6以下であってもよい。反応性フェノールレゾール樹脂は、上記開示される特徴のうちの任意の1つ又は任意の組み合わせを有することができる。

30

【0027】

発泡性熱可塑性ミクロスフェア

発泡性熱可塑性ミクロスフェアは、平均粒径が1ミクロンないし100ミクロン、2ミクロンないし50ミクロン、又は5ミクロンないし20ミクロンであってもよい。発泡性熱可塑性ミクロスフェアは、発泡されないか部分的に発泡されたミクロスフェア又はこれらの混合物に由来することができ、ホモポリマー又はコポリマーで製造された熱可塑性ポリマーシェルを含んでもよい。異なる熱可塑性ミクロスフェアの混合物が用いられてもよ

40

50

い。

【0028】

熱可塑性ミクロスフェアの熱可塑性ポリマーシェルは、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、-クロロアクリロニトリル、-エトキシアクリロニトリル、フマロアクリロニトリル、クロトアクリロニトリル、アクリルエステル、メタクリルエステル、ビニルクロリド、ビニリデンクロリド、ビニリデンジクロリド、ビニルピリジン、ビニルエステル、及びこれらの誘導体又は混合物からなる群より選択されるモノマーに由来することができる。

【0029】

熱可塑性ポリマーシェルは少なくともビニリデンクロリドモノマーに由来することができる。

10

【0030】

発泡性ミクロスフェアは、熱可塑性ポリマーシェル内にカプセル化された推進剤を含有してもよい。ミクロスフェアは、推進剤の沸点よりも高く加熱され、ポリマーシェルの軟化点よりも高く加熱されることで発泡されることがある。

【0031】

推進剤は、ポリマーシェル内に閉じ込められた揮発性液体であってもよい。好適な推進剤は、イソペンタン、イソブタン、n-ブタン、ヘキサン、ヘプタン、イソオクタン、石油エーテル及びペンタン又はこれらの混合物などであるが、これに限定されない様々な単鎖アルカン及び単鎖イソアルカンを含む。

20

【0032】

好適な熱可塑性ミクロスフェアは、70ないし100、又は85ないし95の範囲で軟化し始めることが可能、最大発泡は、100ないし150、又は115ないし125の範囲で発生し得る。

【0033】

発泡性熱可塑性ミクロスフェアは、水性分散液の形態で提供されてもよく、その後、微粒子組成物を形成するためにこのような水性分散液として添加されてもよい。水性分散液内の発泡性ミクロスフェアの量は、水性分散液の総重量を基準として2重量%ないし60重量%、分散液の総重量を基準として5重量%ないし40重量%、又は分散液の総重量を基準として10重量%ないし25重量%であってもよい。

30

【0034】

発泡性ミクロスフェアは、微粒子組成物を形成するために他の成分と混合される前に、1つ以上の充填材と組み合わされてもよい。好ましくは、発泡性ミクロスフェアの水性分散液は微粒子充填材で処理される。必要に応じて、充填材は好適な改善剤で前処理されてもよい。

【0035】

酸性触媒

酸性触媒は無機強酸又は有機強酸又はこれらのエステルであってもよい。有機強酸は、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸、フェノールスルホン酸、キシレンスルホン酸、-ナフタレンスルホン酸、-ナフタレンスルホン酸、これらのエステル及びそれらの混合物を含むスルホン酸及びこれらのエステルを含む。酸はさらに、無機弱酸及びそのエステルを単独で又は混合物としてさらに含んでもよい。用いられてもよい酸はさらに、2つ以上の有機強酸の混合物；2つ以上の有機強酸のエステルの混合物；2つ以上の無機弱酸の混合物、及び2つ以上の無機弱酸のエステルの混合物だけでなく、異なる酸又はこれらのエステルの混合物を含む。好適な触媒は、ホスフェートエステル、及びリン酸と有機強酸、例えば、パラ-トルエンスルホン酸又は任意の他のスルホン酸又はこのエステルの混合物である。酸及び/又はエステルのうちの任意の2つ以上の混合物がさらに用いられてもよい。

40

【0036】

他の成分

50

他の成分は、特定の物性を改善するか又は費用を減らすために、組成物に含まれてもよい。これらは、発泡性ポリスチレン、フェノールレゾール樹脂又は熱可塑性ミクロスフェアのうちの1つ以上に添加されるか、これら成分を混合して微粒子組成物を形成する任意のステップで添加されてもよい。例えば、塩素、ブロム、ホウ素、リン又はアンモニア、特にリン酸アンモニウムを含有する難燃剤が添加され、耐火性を改善することができる。発泡性グラファイトも有用に用いることができる。グラファイトは、火に接するときのように高温に晒される場合に発泡されていてもよい。

【0037】

1つ以上の界面活性剤も、組成物に存在してもよい。好適な界面活性剤としては、シリコーンポリエーテル、特に、シリコーングリコールコポリマーを含む。また、吸収を調節するか減少させるために、水性エマルジョンを含有するケイ素のような撥水剤が添加されてもよい。

10

【0038】

微粒子組成物の構成成分のうちの1つ以上は他の添加剤及び/又は改善剤で処理されてもよい。例えば、これらは炭素、特に水性分散された炭素のような熱伝導性改善剤で処理されてもよい。熱可塑性ミクロスフェアは、微粒子組成物の他の成分と組み合わせられる前に、炭素、特に水性分散された炭素のような熱伝導性改善剤で処理されてもよい。

【0039】

前述のように、本願に開示されるような微粒子組成物は硬化されることがあるフェノールレゾール樹脂を含む。

20

【0040】

本発明は、酸性触媒、発泡性ポリスチレン粒子及び発泡性熱可塑性ミクロスフェア、及び選択的に充填材の存在下で、本願に開示されるようなフェノールレゾール樹脂を硬化することで形成されるポリスチレン-フェノールフォーム複合材を提供する。複合材は、少なくとも部分的に、硬化されたフェノール樹脂で可溶化及び/又は混合する、発泡されたポリスチレン及び/又は発泡された熱可塑性ミクロスフェアで特徴づけることができる。発泡されたポリスチレン及び/又は発泡された熱可塑性ミクロスフェアはまた、少なくとも部分的に、硬化されたフェノール樹脂と化学的に反応して、共有結合を形成することができる。

30

【0041】

本発明はまた、下記の(a)ないし(c)を含むポリスチレン-フェノールフォーム複合材を提供する。

- (a) 発泡されたポリスチレン、
- (b) 硬化されたフェノールレゾール樹脂、及び
- (c) 発泡された熱可塑性ミクロスフェア。

【0042】

本発明はまた、下記の(a)ないし(c)を含むポリスチレン-フェノールフォーム複合材を提供する。

- (a) 発泡されたポリスチレン、
- (b) 硬化されたフェノールレゾール樹脂、及び
- (c) 発泡された熱可塑性ミクロスフェア。

40

ここで、発泡されたポリスチレン及び/又は発泡された熱可塑性ミクロスフェアは、少なくとも部分的に、硬化されたフェノール樹脂で可溶化及び/又は混合する。

【0043】

本発明はまた、下記の(a)ないし(c)を含むポリスチレン-フェノールフォーム複合材を提供する。

- (a) 発泡されたポリスチレン、
- (b) 硬化されたフェノールレゾール樹脂、及び
- (c) 発泡された熱可塑性ミクロスフェア、

ここで、複合材は、ISO 17554に準拠して測定する際に、50kWでの比質量

50

減少率が $8 \text{ g} / \text{m}^2 \cdot \text{s}$ 未満、 $6 \text{ g} / \text{m}^2 \cdot \text{s}$ 未満、 $4 \text{ g} / \text{m}^2 \cdot \text{s}$ 未満、 又は $2 \text{ g} / \text{m}^2 \cdot \text{s}$ 未満である。

【0044】

本発明はまた、下記の (a) ないし (c) を含むポリスチレン - フェノールフォーム複合材を提供する。

- (a) 発泡されたポリスチレン、
- (b) 硬化されたフェノールレゾール樹脂、及び
- (c) 発泡された熱可塑性ミクロスフェア、

ここで、複合材は、ASTM D 1530-4に準拠して厚み 100 mm のパネルに対して 30 分超過、20分超過、又は 10 分超過の絶縁不良時間を示す。

10

【0045】

本願に開示されるようなフォーム複合材は、複合材の総重量を基準として、20重量%ないし80重量%の (a)、20重量%ないし60重量%の (b)、及び0.5重量%ないし5重量%の (c) を含むことができるか、複合材は、複合材の総重量を基準として、35重量%ないし65重量%の (a)、25重量%ないし50重量%の (b)、及び1.5重量%ないし5重量%の (c) を含む。

【0046】

本願に開示されるようなフォーム複合材は有利には、低い間隙体積を有する。理論で縛られるものではないが、フェノール相内でのポリスチレン相及び/又は熱可塑性ミクロスフェア相の可溶化及び/又は混合は少なくとも部分的には低い間隙体積に寄与するものと考えられる。間隙体積は 5% 以下、3% 以下、1% 以下、0.5% 以下又は 0.3% 以下であってもよい。

20

【0047】

本願に開示されるようなフォーム複合材は有利には、ASTM C 272 (サンドイッチ建築用中心部物質の吸水率に対する標準試験方法) によって低い吸水率を有することができる。フォーム複合材の吸水率は、8 体積% 以下、7 体積% 以下、又は 5 体積% 以下であってもよい。吸水率はまた、4 体積% ないし 8 体積%、又は 5 体積% ないし 7 体積% であってもよい。

30

【0048】

本願に開示されるようなフォーム複合材は優れた物性及び化学的特性を有する。フォーム複合材は耐火性が高く、硬化されたフェノールレゾール樹脂は剛性及び脆性ではないが、逆に実際には硬くて弾力性がある。

【0049】

ポリスチレン - フェノールフォーム複合材はさらに、前述のように、1つ以上の充填材又は処理された充填材を含むことができる。

【0050】

発泡されたポリスチレン

発泡されたポリスチレンは、平均粒径が 0.1 mm ないし 5 mm 、 0.5 mm ないし 3 mm 、又は 0.5 mm ないし 1.5 mm である発泡性ポリスチレン粒子に由来することができる。

40

【0051】

発泡性ポリスチレン粒子は、少なくとも 1 つの発泡剤を含有してもよい。好ましいポリスチレン発泡剤は、揮発性液体であり、発泡剤の蒸発を通じて又は加熱される場合に発泡剤の分解を通じて吹き込みガスを発生させる、液体物理的発泡剤を含む。

【0052】

使用に好適な多くの発泡剤が当該技術分野によく知られている。理想的には、発泡剤は、-50 ないし 100、又は 0 ないし 50 の大気圧沸点を有する液体ではなければならない。

【0053】

発泡剤の例としては、炭化水素、ハロゲン化された炭化水素、アルコール、ケトン及び

50

エーテルのような有機化合物を含む。炭化水素発泡剤の具体的な例としては、プロパン、ブタン、ペンタン、イソペンタン及びヘキサンを含む。ペンタンは好ましい発泡剤である。

【0054】

本願において用いられるように、発泡性ポリスチレン粒子は、ポリスチレンフォーム粒子を形成するために吹き込まなければならないポリスチレン粒子の製造に一般に用いられるスチレンモノマーに由来する。単独モノマーとしてスチレンを用いるだけでなく、他の添加重合可能なモノマーが用いられてもよく、このようなコポリマーは、本明細書においてポリスチレンという用語に包含される。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。

10

【0055】

本願において用いられるように、発泡性ポリスチレン粒子は発泡されていないかもしくは部分的に発泡されたポリスチレン粒子又はこれらの混合物であってもよい。これで、相対的に高い水準の発泡されたポリスチレンが最終フォーム複合材内に混入されることができる。

【0056】

本願において用いられるように、発泡性ポリスチレン粒子は、1つ以上の添加剤、例えば、難燃剤、煤煙抑制剤、静電気防止剤、流動性改善剤、フォーミング改善剤、及び発泡性ポリスチレン粒子において一般に確認されるか用いられる他の添加剤の添加によって改善されてもよい。

20

【0057】

硬化されたフェノールレゾール樹脂

硬化されたフェノールレゾール樹脂は本願に開示されるように、熱適用を通じてフェノールレゾール樹脂から形成されることができる。蒸気は好ましい熱源で好ましい硬化処理である。

【0058】

発泡された熱可塑性ミクロスフェア

発泡された熱可塑性ミクロスフェアは、平均粒径が1ミクロンないし100ミクロン、2ミクロンないし50ミクロン、又は5ミクロンないし20ミクロンである発泡性熱可塑性ミクロスフェアに由来する。発泡された熱可塑性ミクロスフェアは発泡されないか部分的に発泡されたミクロスフェア又はこれらの混合物に由来することができ、ホモポリマー又はコポリマーで製造された熱可塑性ポリマーシェルを含んでもよい。

30

【0059】

熱可塑性ミクロスフェアの熱可塑性ポリマーシェルは、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、-クロロアクリロニトリル、-エトキシアクリロニトリル、スマロアクリロニトリル、クロトアクリロニトリル、アクリルエステル、メタクリルエステル、ビニルクロリド、ビニリデンクロリド、ビニリデンジクロリド、ビニルピリジン、ビニルエステル、及びこれらの誘導体又は混合物からなる群より選択されるモノマーに由来する。

【0060】

熱可塑性ポリマーシェルはビニリデンクロリドモノマーに由来することができる。

40

【0061】

発泡性ミクロスフェアは熱可塑性ポリマーシェル内にカプセル化された推進剤を含有してもよい。ミクロスフェアは、推進剤の沸点よりも高く加熱され、ポリマーシェルの軟化点よりも高く加熱されることで発泡されることができる。

【0062】

推進剤は、ポリマーシェル内に閉じ込められた揮発性液体であってもよい。好適な推進剤は、イソペンタン、イソブタン、n-ブタン、ヘキサン、ヘプタン、イソオクタン、石油エーテル及びペンタン又はこれらの混合物が挙げられるが、これに限定されない様々な单鎖アルカン及び单鎖イソアルカンを含む。

【0063】

50

好適な熱可塑性ミクロスフェアは、70ないし100、又は85ないし95の温度範囲で軟化し始めることができ、最大発泡は、100ないし150、又は115ないし125の温度範囲で発生し得る。

【0064】

他の成分

他の成分は、先行技術のポリスチレンフォームと係わって記述されたものなど、及び微粒子組成物に関して上記開示されたような、フォーム複合材に含まれ得る。

【0065】

フォーム複合材の特性

複合材の特徴は、硬化されたフェノールレゾール樹脂の可塑化、及びこれとミクロスフェアの熱可塑性シェル及び／又はポリスチレン粒子との物理的及び／又は化学的相互作用である。フェノール樹脂は溶解され、かつ／又は、ミクロスフェアの熱可塑性ホモポリマー／コポリマー及び／又はポリスチレン粒子と混合及び／又は架橋されてもよく、その結果、複合材生成物が形成され得る。複合材が熱源に晒される場合、これは有利にはその構造的整合性を保持する。

10

【0066】

可溶化及び／又は混合及び／又は化学的相互作用は少なくとも部分的に、フォーム複合材の低い間隙体積及び低い吸水率に寄与することができる。

【0067】

物理的相互作用が発生する場合、これは相互貫通性ポリマーネットワークを形成するポリマーの絡み合いの形態であってもよい。

20

【0068】

フォーム複合材は他の構造フォームに比べ、弾力的又は準弾力的で脆くない。密度は、製剤及び添加剤によって、10kg/m³ないし50kg/m³、好ましくは10kg/m³ないし40kg/m³、より好ましくは10kg/m³ないし30kg/m³の範囲に生成され得る。明白に可燃性であるミクロスフェア及びポリスチレン含量にもかかわらず、フォーム複合材は、恐らくフェノール樹脂によるミクロスフェアのポリマーシェル及び／又はポリスチレンの可溶化及び／又は混合及び／又は化学的相互作用によって、温度及び火に対して耐性が高い。従来のフェノールフォーム及び樹脂は、よくスポーリング／パンキングが行われる一方、好ましい火炎安定性も観察される。

30

【0069】

有利な耐火性は驚くべきなものである。熱可塑性ミクロスフェア及びポリスチレン粒子は熱硬化性になり、よって、熱に晒されるときに燃えるようになるものとされる。これは、加熱時に溶融される熱可塑性樹脂とは対照的である。

【0070】

本発明はまた、本願に開示されるようなフォーム複合材を含む複合材ブロックを提供する。

【0071】

本発明はまた、本願に開示されるようなフォーム複合材を含むパネル又はシートを提供する。

40

【0072】

ブロック、パネル及び／又はシートは、例えば建築で断熱及び／又は防音を要する用途に有利に用いられる。

【0073】

本発明はまた、本願に開示されるブロック、パネル及び／又はシートを含む建築資材を提供する。

【0074】

本明細書全体において、用語「～を含む」又は「～を含んでいる」又はこれに対する文法的な変化形は、言及された特徴、整数、ステップ又は成分の存在を明示するためのものと受け取られるべきであるが、具体的に言及されていないこれらの一つ以上の他の特徴、

50

整数、ステップ、成分又は群の存在又は添加を排除するものではない。

【0075】

簡略化のために、本願では単に所定の範囲が明白に開示される。しかし、明白に言及されていない範囲を言及するために任意の下限からの範囲が任意の上限と組み合わされるだけでなく、明白に言及されていない範囲を言及するために任意の下限からの範囲が任意の他の下限と組み合わされてもよく、同様に、明白に言及されていない範囲を言及するために任意の上限からの範囲が任意の他の上限と組み合わされてもよい。

【発明を実施するための形態】

【0076】

ここに便宜のため特定の実施形態及び実施例を参照として本開示内容を記述する。これら実施形態及び実施例は単に例示的なものであり、本開示内容の範囲を制限しようとすると見なされてはならない。当業者にとって明確である、記述された開示内容に対する変化は、本開示内容の範囲内に含まれるものであることが理解されるであろう。同様に、本開示内容は本文書で明確に言及されていない領域で適用されたことを発見でき、一部の適用が具体的に記述されていないという事実は、本開示内容の全般的な適用可能性に対する制限と見なされてはならない。

10

【0077】

熱可塑性ミクロスフェア

熱可塑性ミクロスフェアが加熱される場合、ポリマーシェルは徐々に軟化され、シェル内の液体は気体化されて発泡され始める。熱が除去される場合、シェルは硬化し、ミクロスフェアはそれが発泡された形で残る。完全に発泡される場合、ミクロスフェアの体積は40倍を超えて増加する。密度の相当な減少は、低濃度、例えば、3重量%の熱可塑性ミクロスフェアでも達成できる。取り込みミクロスフェアの最も著しい利点は、密度の関数である重量部を減少させる潜在性である。従来のミネラル系添加剤、例えば炭酸カルシウム、石膏、雲母、シリカ及びタルクに比べ、取り込みミクロスフェアは最も低い密度を有する。典型的な荷重は1.5重量%ないし5重量%であり、これは25体積%以上と同等となり得る。

20

【0078】

本願に開示されるような組成物及びフォーム複合材の製造に好適な発泡性熱可塑性ミクロスフェアは様々な形で用いられてもよい。これらは水に分散されたスラリー形態であってもよく、乾燥した形態で用いられてもよい。水性分散液が好ましい。好適なミクロスフェアはAkzoNobel社により商標名Expancel（登録商標）で供給される。

30

【0079】

フェノールレゾール樹脂

本願に開示されるように、硬化、すなわち、部分的に硬化された又は実質的に完全に硬化された樹脂の形成に好適なフェノールレゾール樹脂は過量のアルデヒドと置換又は非置換フェノールとの塩基-触媒化された縮合反応によって製造されてもよい。好ましい置換フェノールは、置換基がフェノールとアルデヒドの縮合を妨害しないものである。好適な置換基としては、ハロゲン、あるいはヒドロキシ基、アルキル基又はアリール基を含む。非置換フェノールが最も好ましい。好適なアルデヒドは、ホルムアルデヒド（トリオキサンのようなオリゴマー/ポリマーを含む）、フルフラール、糖及びセルロース加水分解物である。好ましいアルデヒドはホルムアルデヒドである。一実施形態において、アルデヒド：フェノールのモル比は1.4ないし1.8:1、例えば、約1.6:1である。好ましい方法で、フェノールレゾール樹脂が製造される温度は65未満、例えば60±2

40

以下、又は約60以下ではなければならない。65という該制限温度は好ましくは、塩基性触媒が活性である間、すなわち塩基性触媒が中和されるまで維持される。該制限温度は反応性メチロール（-CH₂OH）基によってフェノール芳香族環が最大に置換されるようにし、ポリマーにおいて低分子量の成長のみを招く。その後、水は選択的に好ましい規格に蒸留除去されてもよい。生成される低分子量（好ましくは1000ダルトン未満）によって、反応性フェノールレゾール樹脂は相分離がなくても水で非常に可溶性であ

50

り、希釈水性条件下で架橋するのに十分に反応的に残っている。

【0080】

好適なアルカリ縮合触媒は、アンモニア、水酸化アンモニウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム及び水酸化バリウムである。水酸化ナトリウムが好ましい触媒である。

【0081】

フェノールレゾール樹脂は、縮合触媒としての水酸化ナトリウムの存在下でフェノールと過剰のホルムアルデヒドから製造されてもよい。

【0082】

従来のフェノール樹脂は、温度を約60±2に徐々に上昇させ、約1時間その温度で維持した後、2時間ないし4時間かけて温度をさらに約80に上昇させることで製造される。2つのステップは本質的に下記の(1)及び(2)である。

(1) 60でホルムアルデヒドによるフェノール芳香族環への環置換、及び

(2) 分子量を増加させるために80で縮合重合。

【0083】

対照的に、本反応性フェノールレゾール樹脂は、例えば65以下、例えば60±2以下又は約60以下で約5時間、又は反応混合物に対して25で13.5センチストークスないし14.5センチストークスの中間粘度が到達するまで加熱することのみ得られる。これにより、芳香族環のオルト位、メタ位及びパラ位でメチロール(-CH₂OH)基によって最大に置換され、低分子量のみが構築される。その後、混合物はパラ-トルエンスルホン酸のような酸を用いて、pH7未満、又はpH5.5ないしpH6.6、又はpH約6に中和され、その後、工程及び反応水の大部分は真空下で約2%ないし7%の水準で蒸留除去ができ、それによって、非常に反応性が高い物質が製造され得る。

【0084】

充填材

本願に開示されるように、粒子組成物及び/又はフェノール複合材は1つ以上の充填材を含むことができる。好適な非制限的充填材としては無機化合物、特に粒子状無機化合物を含む。

【0085】

好ましい充填材は、周期律表のI、II、III及びIV族金属、遷移金属など、これら金属のオキシド又は複合体オキシド、これら金属の塩、例えばこれら金属のフルオリド、カーボネート、スルフェート、シリケート、ヒドロキシド、クロリド、サルファイト及びホスフェート、これら金属の塩の複合体からなる群より選択される元素金属を含む。好ましくは、金属オキシド、例えば非晶質シリカ、石英、アルミナ、チタニア、ジルコニア、バリウムオキシド、イッテルビウムオキシド、ランタニウムオキシド、及びイッテルビウムオキシド、シリカ系複合体オキシド、例えばシリカ-ジルコニア、シリカ-チタニア、シリカ-チタニア-バリウムオキシド、及びシリカ-チタニア-ジルコニア、ガラス、例えばボロシリケートガラス、ガラス纖維、アルミノシリケートガラス、又はフルオロアルミノシリケートガラス、金属フルオリド、例えばバリウムフルオリド、ストロンチウムフルオリド、イッテルビウムフルオリド、ランタニウムフルオリド、及びイッテルビウムフルオリド；無機カーボネート、例えばカルシウムカーボネート、マグネシウムカーボネート、ストロンチウムカーボネート、及びバリウムカーボネート、及び金属スルフェート、例えばマグネシウムスルフェート及びバリウムスルフェートが用いられる。他の好適な充填材としては、微粒子シリカ、タルク、カオリン、クレー、ナノ複合材及びナノ粒子を含む。ホウ酸のような他の無機化合物が充填材として用いられてもよい。

【0086】

充填材は、微粒子組成物の総重量を基準として、0.5重量%ないし60重量%、1重量%ないし20重量%、又は2重量%ないし15重量%の量で存在してもよい。

【0087】

充填材は、粒径が0.1mmないし5mm、又は0.5mmないし2mmであってもよ

10

20

30

40

50

い。充填材は顆粒型ホウ酸であってもよい。粒径が約1mmである顆粒型ホウ酸が好適である。

【0088】

改善された充填材

充填材を改善剤で処理し、充填材の表面特性を改善させることができることが往々にして有利である。例えば、充填材は製剤で改善され、充填材の溶解度特性を変化させることができる。好適な改善剤は当該技術分野によく知られている。改善剤の好ましい1つの部類はシランである。シランの1つの部類はハロアルキルシランであり、その例は下記の通りである。

3-クロロプロピルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルトリエトキシシラン、3-クロロプロピルトリプロポキシシラン、クロロプロピルメチルジメトキシシラン、クロロプロピルメチルジエトキシシラン、クロロプロピルジメチルエトキシシラン、クロロエチルトリメトキシシラン、クロロエチルトリエトキシシラン、クロロエチルメチルジメトキシシラン、クロロエチルメチルジエトキシシラン、クロロエチルジメチルメトキシシラン、クロロエチルジメチルエトキシシラン、クロロメチルトリエトキシシラン、クロロメチルトリメトキシシラン、クロロメチルメチルジメトキシシラン、クロロメチルメチルジエトキシシラン、クロロメチルメチルジメトキシシラン、又はクロロメチルジメチルエトキシシラン。

顆粒型ホウ酸は上記シランのうちの1つ以上で処理され、水におけるホウ酸の溶解度を減少させることができる。

【0089】

材料及び工程

例示的な実施形態において、本願で記述されるような下記の成分の予備混和物が製造されてもよい。成分を組み合わせた後、予備混和物はさらなる使用のために貯蔵されてもよい。混合物の比重は1.4ないし1.7の範囲であってもよい。作製工程の間に連続的に緩速攪拌が用いられてもよい。

予備混和物

	% . w / w
発泡性熱可塑性ミクロスフェア	9 . 3 %

ホウ酸	5 6 . 0 %
-----	-----------

炭素分散液	1 5 . 6 %
-------	-----------

界面活性剤	0 . 4 %
-------	---------

酸性触媒	1 8 . 7 %
------	-----------

【0090】

予備混和物は、下記に示される例示的な割合で反応性フェノールレゾールと組み合わされ、反応性液体マトリックスを形成することができる。該液体マトリックスは、約20で4分ないし10分の半減期を有してもよく、その時間後、発熱架橋が発生し得る。架橋率は温度依存的である。

	% . w / w
--	-----------

反応性フェノールレゾール	7 6 %
--------------	-------

予備混和物	2 4 %
-------	-------

【0091】

液体マトリックスは、下記に示される例示的な割合（及び例示的な範囲）で、部分的に発泡されたポリスチレン粒子をコーティングすることに用いられてもよい。

	% . w / w
--	-----------

フォーム複合材	4 5 % (2 5 % ないし 6 5 %)
---------	---------------------------

部分的に発泡されたポリスチレン	5 5 % (3 5 % ないし 7 0 %)
-----------------	---------------------------

【0092】

コーティング

コーティングは、バッヂミキサー、例えばリボン型ミキサーで行われてもよい。成分はまた、部分的に発泡されたポリスチレン粒子をコーティングする直前に液体マトリックスを製造することにおいて連続工程でブレンディングされてもよい。

10

20

30

40

50

【0093】

部分的に発泡されたポリスチレン粒子のストリームは、例えば、液体マトリックスが部分的に発泡されたポリスチレン粒子の移動性表面上に少しずつ注入されるように、液体マトリックス供給ストリーム下の回転型ドラム内に導入することができる。ドラムの回転は、部分的に発泡されたポリスチレン粒子の表面上におけるマトリックスの均等な分布を促進することができる。

【0094】

回転ドラム内に任意の形態のストライキ又は混合インペラが存在しないことで、他の表面と接触するようになるマトリックス、及びミキサーの部品への潜在的な付着を有利に排除することができる。

10

【0095】

微粒子組成物を形成するための調整 (B - ステップ化)

調整は好都合には、例えば回転ドラムにおいて行われてもよい。例えば、45ないし60に加熱された空気がドラムを通過することができ、コーティング物質は徐々に遊離水を失うようになり、部分的に発泡されたポリスチレンとマトリックスとの間の架橋及び結合の進行を開始することができる。

【0096】

調整工程中に、生成物の特徴は湿式性の自由流動する高粘度流体から粘性のプラスチックに変化し、最後には軽く付着する混合物の個別の塊に変化することができる。

20

【0097】

ドラムから排出されたコーティングされた生成物は、メッシュコンベヤベルト又はトレー上に積荷することができる。ベルトは、例えば45ないし60に加熱された空気をコーティングされた生成物に通過させる好適な手段が備られた加熱されたチャンバ内で完全に封入してもよい。ベルト又はトレーのサイズ及び速度は、コーティングされた生成物が約45分間元の状態の厚み100mmの層として残るようにするサイズ及び速度であつてもよい。

【0098】

複合材の形成前に、凝集された物質を貯蔵庫内に輸送する準備ができた個別コーティングされた粒子に粉碎するためには、グリズリー供給装置、又はグラニュレーターとサイジングメッシュとの組み合わせ内にベルトを送出することが求められる。

30

【0099】

複合材の形成

クラムシェルスタイルの真空補助式の発泡ポリスチレンブロック成形装備はコーティングされた生成物をブロックに加工するのに好適である。コーティングされた生成物は、温度が好ましくはコーティング後4時間ないし48時間20を越えない完全に換気された貯蔵空間で平衡に到達するようになってもよい。空気輸送は、コーティングされた生成物の取り扱い工程中に発生する任意の微細物質を除去するため、除塵ステーションを通じて物質を標準ブロック成形機充填ガンに輸送するのに用いられてもよい。

【0100】

標準発泡性ポリスチレンブロックの製造サイクルは、例えば、約2barの最大蒸気圧で適用されてもよく、真空補助を用いた穏やかな交差蒸気化を用いて適用されてもよい。モールド表面の研磨が用いられ、モールド表面に加えられるマトリックスの機械的キーイングを最小化することで、完成されたブロックの完全な放出を促進することができる。

40

【0101】

耐火性試験

耐火性は整合性及び絶縁性の面で試験することができる。

【0102】

整合性

整合性は、AS1530.4に準拠して測定する際に、火炎及び熱気がある場所から他の場所に移ることを阻止する、建築要素の能力として定義できる。整合性の範疇の不良は

50

、試験標本の非露出面から引き続き火炎が生じるとき、又は高温の火炎及び熱気が通過可能な割れ、間隙及びその他の開口が存在するときに発生するものとされる。

【0103】

絶縁

絶縁は、オーストラリア標準 A S 1 5 3 0 . 4 (建築資材に対する耐火性試験) に準拠して試験する際に、熱源に晒されない表面の温度を明示された限界未満に保持する、建築要素の能力として定義できる。絶縁の範疇の不良は、非露出面の温度上昇が所定の閾値を超えるときに発生したものとされる。

【0104】

本開示内容によって複合材から製造されるパネルは、A S 1 5 3 0 . 4 に準拠して試験する際に、厚み 1 0 0 m m のパネルに対して 3 0 分間の絶縁を達成する。

【実施例】

【0105】

下記の実施例は表 1 に示したような成分を用いた。熱可塑性ミクロスフェア及び炭素分散液の重量は物質内に存在する水を含んでいる。

実施例 1

【表 1】

表 1

物質	% w / w
発泡されたポリスチレン (L a m b d a p o r 7 5 3 p)	6 9 . 7
フェノールレゾール樹脂	2 3 . 2
熱可塑性ミクロスフェア (E x p a n c e l ® 8 2 0 S L U 4 0)	1 . 7 4
処理されたホウ酸	3 . 4 8
水性炭素分散液	0 . 4 6
触媒 (p - トルエンスルホン酸)	1 . 3 9

【0106】

ミクロスフェア組成物の製造

微粒子ホウ酸を 3 - クロロプロピルトリメトキシシランで処理した後、混合物を 7 0 で 3 0 分間加熱した。

【0107】

発泡性熱可塑性ミクロスフェア、コーティングされたホウ酸、炭素分散液及び触媒を含むミクロスフェア組成物を、成分をプローシェア混合機で 5 分間混合することにより製造した。その後、生成された混和物を、孔径 1 m m の正方形メッシュが備えられた真空補助式 B u c h n e r 漏斗にかけた。

【0108】

微粒子組成物の製造

ポリスチレンを 1 8 k g / m ³ の密度に発泡し、サイロで 1 1 時間保持させた。部分的に発泡されたポリスチレンをミキシングヘッド内に 6 8 l / m i n の速度で供給した。フェノールレゾール樹脂をミキシングヘッド内に 0 . 6 8 k g / m i n の速度でポンピングした。ミクロスフェア組成物をミキシングヘッド内に 0 . 2 0 8 k g / m i n の速度でポ

10

20

30

40

50

ンピングした。

【0109】

マルチストリームノズルが、15ないし30の温度で移動性ポリスチレン粒子に対してフェノール樹脂及びミクロスフェア組成物のカーテンを供給した。

【0110】

約3分後、生成された混合物を、混合物の上を通る熱気カーテンを用いて第2回転ドラム内に供給した。空気の温度を10分間の経過時間用いて、50ないし75で保持した。

【0111】

放出物を流動層に移送し、35で45分以下に保持した。その後、該物質を空気輸送を通じてクローズサイロに供給し、ここで24時間保持させた。 10

【0112】

ポリスチレン／フェノール複合材の製造

その後、物質を吸入によりサイロから除去し、ロック成形機サイロ内に導入した後、下方に徐々に排出してロックモールドを充填した。一旦モールドが充填されると、蒸気サイクルを開始し、完成された複合材を10分以内に得た。

【0113】

実施例2

ミクロスフェア組成物の製造

微粒子ホウ酸を3-クロロプロピルトリメトキシシランで処理した後、混合物を70で30分間加熱した。 20

【0114】

発泡性熱可塑性ミクロスフェア、コーティングされたホウ酸及び炭素分散液を含むミクロスフェア組成物を、成分をプロ-シェアミキサーで5分間混合することにより製造した。その後、生成された混和物を、孔径1mmの正方形メッシュが備えられた真空補助式Buchner漏斗にかけた。 30

【0115】

微粒子組成物の製造

ポリスチレンを18kg/m³の密度に発泡し、サイロで11時間保持させた。部分的に発泡されたポリスチレンをミキシングヘッド内に681/minの速度で供給した。フェノールレゾール樹脂をミキシングヘッド内に0.68kg/minの速度でポンピングした。ミクロスフェア組成物をミキシングヘッド内に0.167kg/minの速度でポンピングした。 30

【0116】

マルチストリームノズルが、15ないし30の温度でミキサー内で移動性ポリスチレン粒子に対してフェノール樹脂及びミクロスフェア組成物のカーテンを供給した。触媒を0.0488kg/minの速度でミキサー放出口からミキサーに添加した。

【0117】

約3分後、生成された混合物を、混合物の上を通る熱気カーテンを用いて第2回転ドラム内に供給した。空気の温度を10分間の経過時間用いて50ないし75に保持した。 40

【0118】

放出物を流動層に移送し、35で45分以下に保持した。その後、該物質を空気輸送を通じてクローズサイロに供給し、ここで24時間保持させた。

【0119】

ポリスチレン／フェノール複合材の製造

その後、物質を吸入によりサイロから除去し、ロック成形機サイロ内に導入した後、下方に徐々に排出してロックモールドを充填した。一旦モールドが充填されると、蒸気サイクルを開始し、完成された複合材を10分以内に得た。

【0120】

50

他の実施形態において、サイロからの物質を用いて複数のシートモールドを充填し、引き続きモールドを10分間蒸気化させて完成されたシートを製造した。

【0121】

実施例3

ミクロスフェア組成物の製造

微粒子ホウ酸を3-クロロプロピルトリメトキシランで処理した後、混合物を70で30分間加熱した。物質を篩にかけ、廃棄されるBS#10メッシュ上で留分を保持した。

【0122】

発泡性熱可塑性ミクロスフェア、炭素分散液及び触媒を含むミクロスフェア組成物を、その成分をプロ-シェアミキサーで5分間混合することにより製造した。 10

【0123】

微粒子組成物の製造

ポリスチレンを18kg/m³の密度に発泡し、サイロで11時間保持させた。部分的に発泡されたポリスチレンをミキシングヘッド内に681/minの速度で供給した。フェノールレゾール樹脂をミキシングヘッド内に0.68kg/minの速度でポンピングした。ミクロスフェア組成物をミキシングヘッド内に0.105kg/minの速度でポンピングした。処理されたホウ酸をミキシングヘッド内に0.102kg/minの速度で供給した。 20

【0124】

マルチストリームノズルが、15ないし30の温度でミキサー内で移動性ポリスチレン粒子に対してフェノール樹脂及びミクロスフェア組成物のカーテンを供給した。

【0125】

約3分後、生成された混合物を、混合物の上を通る熱気カーテンを用いて第2回転ドラム内に供給した。空気の温度を10分間の経過時間用いて50ないし75に保持した。

【0126】

放出物を流動層に移送し、35で45分以下に保持した。その後、該物質を空気輸送を通じてクローズサイロに供給し、ここで24時間保持させた。

【0127】

ポリスチレン/フェノール複合材の製造

その後、物質を吸入によりサイロから除去し、ロック成形機サイロ内に導入した後、下方に徐々に排出してロックモールドを充填した。一旦モールドが充填されると、蒸気サイクルを開始し、完成された複合材を10分以内に得た。 30

【0128】

他の実施形態において、サイロからの物質を用いて複数のシートモールドを充填し、引き続きモールドを10分間蒸気化させて完成されたシートを製造した。

【0129】

実施例4

ミクロスフェア組成物の製造

微粒子ホウ酸を3-クロロプロピルトリメトキシランで処理した後、混合物を70で30分間加熱した。物質を篩にかけ、廃棄されるBS#10メッシュ上で留分を保持した。 40

【0130】

発泡性熱可塑性ミクロスフェア、炭素分散液及び触媒を含むミクロスフェア組成物を、成分をプロ-シェアミキサーで5分間混合することにより製造した。

【0131】

微粒子組成物の製造

ポリスチレンを18kg/m³の密度に発泡し、サイロで11時間保持させた。部分的に発泡されたポリスチレンをミキシングヘッド内に681/minの速度で供給した。フ 50

エノールレゾール樹脂をミキシングヘッド内に0.68 kg/minの速度でポンピングした。ミクロスフェア組成物をミキシングヘッド内に0.105 kg/minの速度でポンピングした。処理されたホウ酸をミキシングヘッド内に0.102 kg/minの速度で供給した。

【0132】

マルチストリームノズルが、15ないし30の温度でミキサー内で移動性ポリスチレン粒子に対してフェノール樹脂及びミクロスフェア組成物のカーテンを供給した。

【0133】

約3分後、生成された混合物を、混合物の上を通る熱気カーテンを用いて第2回転ドラム内に供給した。空気の温度を10分間の経過時間用いて50ないし75に保持した。

【0134】

放出物を流動層に移送し、35で45分以下に保持した。その後、該物質を空気輸送を通じてクローズサイロに供給し、ここで24時間保持させた。

【0135】

ポリスチレン/フェノール複合材の製造

その後、物質を吸入によりサイロから除去し、2つの面で対向している鋼鉄シートを用いるか/用いないまま、連続トラクタータイプの移動性ベルトパネルプレス内に導入した。プレス内の物質がプレスを通過することによって蒸気化され、鋼鉄、アルミニウム又は他の物質が対向している完成された絶縁パネル又は完成されたシートを形成した。連続プレスは1m/minないし15m/minの速度で移動した。

【0136】

表2は実施例1と共に製造した他の複合材の剤形を示したものである。

【表2】

表2

試験番号	1	2	3	4	5	6	7
発泡されたポリスチレン% (w/w)	3.8	5.2	6.4	5.8	5.2	5.3	5.2
. 7	. 5	. 8	. 4	. 3	. 5	. 6	
フェノール樹脂% (w/w)	4.7	3.6	2.7	3.1	3.5	3.6	3.6
. 0	. 4	. 0	. 9	. 8	. 6	. 0	
熱可塑性ミクロスフェア% (w/w)	3.5	2.7	2.0	2.4	3.6	1.5	2.7
. 5	. 7	. 0	. 4	. 6	. 5	. 7	
処理されたホウ酸% (w/w)	7.0	5.5	4.0	4.8	5.4	5.5	5.4
. 0	. 5	. 0	. 8	. 4	. 5	. 4	
炭素分散液% (w/w)	0.9	0.7	0.5	0.6	0.7	0.7	0.7
. 0	. 7	. 5	. 6	. 7	. 7	. 7	
触媒% (w/w)	2.8	2.2	1.6	1.9	2.2	2.2	2.2
. 8	. 2	. 6	. 9	. 2	. 2	. 2	

【0137】

全ての複合材は、相対的成分量の広範囲にわたり利点を示す優れた物性（低い間隙体積及び低い吸水率）を有することが確認された。複合材の機械的特性は発泡されたポリスチレンと同様であった。

10

20

30

40

50

【0138】

耐火性試験

試験の標本は、本願に開示される工程によって製造されたようなフォーム複合材を含む絶縁壁パネルで構成された。パネルは高さが3.0mであり、幅が1.2m又は0.6mであり、厚みが50mm、100mm及び250mmであった。比較試験は厚み125mmの発泡されたポリスチレンパネルを用いて行った。試験はAS 1530.4「建築材料、成分及び構造に対する燃焼試験方法、4部：建築要素の耐火性試験、3節壁・垂直分離要素」に準拠して行われた。その結果を表3にまとめた。

【表3】

表3	
物質及び厚み	絶縁不良時間(分)
本発明の複合材 50mm	15
本発明の複合材 100mm	31
本発明の複合材 250mm	115
比較例のポリスチレン 125mm	6

【0139】

結果から、本願に開示される複合材は耐火性において発泡されたポリスチレンよりはるかに優れていることが明らかになった。

【0140】

試験はまた、ISO 17554に準拠して行われた。これは、換気が良好な条件下で外部点火器を用いる調節された水準の放射加熱に水平配向で露出させた実質的に平らな標本の質量減少率を評価する小規模方法である。質量減少率は、標本の質量の測定によって確認され、数値的に推論される。質量減少率は熱放出速度の間接的な測定として用いられることができる。

【0141】

試験条件下で、発泡されたポリスチレンは3つの試験に対して50kWでの平均比質量減少率が9.81g/m²・sである一方、本願に開示される複合材は3つの試験に対して50kWでの平均比質量減少率が1.27g/m²・sであった。よって、本発明の複合材の場合、著しく緩慢な燃焼が観察された。

【手続補正書】

【提出日】平成27年6月18日(2015.6.18)

【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】

下記の(a)ないし(d)を含む、微粒子組成物であって、

(a)発泡性ポリスチレン粒子、

(b)フェノールレゾール樹脂、

(c)発泡性熱可塑性ミクロスフェア、及び

(d)酸性触媒、

ここで、反応性フェノールレゾール樹脂は、部分的に硬化された状態で微粒子組成物に存在する、微粒子組成物。

【請求項2】

発泡性ポリスチレン粒子が部分的に発泡される、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 3】

発泡性ポリスチレン粒子の密度が $5 \text{ kg} / \text{m}^3$ ないし $20 \text{ kg} / \text{m}^3$ である、請求項 1 又は請求項 2 に記載の組成物。

【請求項 4】

1 つ以上の充填材をさらに含む、請求項 1 ないし請求項 3 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 5】

充填材が組成物の総重量を基準として、0.5 重量% ないし 60 重量% の量で存在する、請求項 4 に記載の組成物。

【請求項 6】

充填材が表面処理された充填材である、請求項 5 に記載の組成物。

【請求項 7】

フェノールレゾール樹脂が下記の (a) ないし (d) の特性のうちの 1 つ以上を有する反応性レゾール樹脂から由来される、請求項 1 ないし請求項 6 のいずれか一項に記載の組成物。

(a) 500 cP ないし 4,000 cP の粘度、

(b) 2 重量% ないし 7 重量% の水分含量、

(c) 25% 未満の遊離フェノール含量；又は

(d) 3% 未満の遊離ホルムアルデヒド含量。

【請求項 8】

発泡性熱可塑性ミクロスフェアは、平均粒径が 1 ミクロンないし 50 ミクロンであり、発泡性ミクロスフェアが、熱可塑性ポリマーシェル内にカプセル化された推進剤を含む、請求項 1 ないし請求項 7 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 9】

熱可塑性ポリマーシェルが、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、 - クロロアクリロニトリル、 - エトキシアクリロニトリル、スマロアクリロニトリル、クロトアクリロニトリル、アクリルエステル、メタクリルエステル、ビニルクロリド、ビニリデンクロリド、ビニリデンジクロリド、ビニルピリジン、ビニルエステル、及びこれらの誘導体又は混合物からなる群より選択されるモノマーに由来する、請求項 8 に記載の組成物。

【請求項 10】

酸性触媒が、有機強酸、有機強酸のエステル、無機弱酸、無機弱酸のエステル、又はこれらの混合物から選択される、請求項 1 ないし請求項 9 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 11】

下記の (a) ないし (c) を含むポリスチレン - フェノールフォーム複合材であって、

(a) 発泡されたポリスチレン、

(b) 硬化されたフェノールレゾール樹脂、及び

(c) 発泡された熱可塑性ミクロスフェア、

複合材の密度が $10 \text{ kg} / \text{m}^3$ ないし $40 \text{ kg} / \text{m}^3$ の範囲であり、

複合材が AS 1530.4 に準拠して厚み 100 mm のパネルに対して 10 分超過の絶縁不良時間を示す、複合材。

【請求項 12】

発泡されたポリスチレン及び / 又は発泡された熱可塑性ミクロスフェアが少なくとも部分的に、フェノール樹脂に可溶化される、請求項 11 に記載の複合材。

【請求項 13】

複合材が、複合材の総重量を基準として、30 重量% ないし 70 重量% の (a)、20 重量% ないし 60 重量% の (b)、及び 0.5 重量% ないし 5 重量% の (c) を含む、請求項 11 又は請求項 12 に記載の複合材。

【請求項 14】

複合材の間隙体積が 5% 未満、好ましくは 1% 未満、より好ましくは 0.5% 未満であ

る、請求項 1 1 ないし請求項 1 3 のいずれか一項に記載の複合材。

【請求項 1 5】

複合材の A S T M C 2 7 2 による吸水率が 8 体積% 未満である、請求項 1 1 ないし請求項 1 4 のいずれか一項に記載の複合材。

【請求項 1 6】

I S O 1 7 5 5 4 に準拠して測定された 5 0 k W での比質量減少率が 8 g / m² · s 未満である、請求項 1 1 ないし請求項 1 5 のいずれか一項に記載の複合材。

【請求項 1 7】

複合材が A S 1 5 3 0 . 4 に準拠して厚み 1 0 0 m m のパネルに対して 2 0 分 超過の絶縁不良時間を示す、請求項 1 1 ないし請求項 1 6 のいずれか一項に記載の複合材。

【請求項 1 8】

複合材が A S 1 5 3 0 . 4 に準拠して厚み 1 0 0 m m のパネルに対して 3 0 分 超過の絶縁不良時間を示す、請求項 1 1 ないし請求項 1 7 のいずれか一項に記載の複合材。

【請求項 1 9】

発泡されたポリスチレン粒子が、平均粒径が 0 . 1 m m ないし 5 m m である発泡性ポリスチレン粒子から由来され、

発泡性ポリスチレン粒子が、発泡剤を含む、請求項 1 1 ないし請求項 1 8 のいずれか一項に記載の複合材。

【請求項 2 0】

発泡された熱可塑性ミクロスフェアが、平均粒径が 1 ミクロンないし 5 0 ミクロンである発泡性熱可塑性ミクロスフェアから由来され、

発泡性ミクロスフェアが、熱可塑性ポリマーシェル内にカプセル化された推進剤を含む、請求項 1 1 ないし請求項 1 9 のいずれか一項に記載の複合材。

【請求項 2 1】

熱可塑性ポリマーシェルが、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、 - クロロアクリロニトリル、 - エトキシアクリロニトリル、フマロアクリロニトリル、クロトアクリロニトリル、アクリルエステル、メタクリルエステル、ビニルクロリド、ビニリデンクロリド、ビニリデンジクロリド、ビニルピリジン、ビニルエステル、及びこれらの誘導体又は混合物からなる群より選択されるモノマーに由来する、請求項 2 0 に記載の複合材。

【請求項 2 2】

1 つ以上の充填材をさらに含む、請求項 1 1 ないし請求項 2 1 のいずれか一項に記載の複合材。

【請求項 2 3】

充填材が表面処理された充填材である、請求項 2 2 に記載の複合材。

【請求項 2 4】

請求項 1 1 ないし請求項 2 3 のいずれか一項によるフォーム複合材を含む、建築用複合材ブロック、パネル又はシート。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/AU2014/050029																				
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C08J 9/32 (2006.01) C08J 9/35 (2006.01) C08L 25/06 (2006.01) C08G 8/10 (2006.01) C09K 21/14 (2006.01)</i>																						
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) C08J9/IC/CN, C08J2325/06/CN																						
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) EPOQUE (Databases: EPODOC, WPI, INSPEC), STN (Databases: ZCPLUS, CAPLUS, INSPEC), Espacenet, Google Scholar, Google Patents (Keywords: Expandable polystyrene, phenolic resin, resole, expandable thermoplastic microsphere/microballoon, foam, composite, and other like terms)																						
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT																						
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.																				
	Documents are listed in the continuation of Box C																					
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C		<input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex																				
<p>* Special categories of cited documents:</p> <table> <tr> <td>"A"</td> <td>document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</td> <td>"T"</td> <td>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</td> </tr> <tr> <td>"E"</td> <td>earlier application or patent but published on or after the international filing date</td> <td>"X"</td> <td>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</td> </tr> <tr> <td>"L"</td> <td>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)</td> <td>"Y"</td> <td>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</td> </tr> <tr> <td>"O"</td> <td>document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</td> <td>"&"</td> <td>document member of the same patent family</td> </tr> <tr> <td>"P"</td> <td>document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</td> <td></td> <td></td> </tr> </table>			"A"	document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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	"E"	earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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	"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)	"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	"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&"	document member of the same patent family	"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
"A"	document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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																			
"E"	earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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																			
"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)	"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																			
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&"	document member of the same patent family																			
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed																					
Date of the actual completion of the international search 18 June 2014	Date of mailing of the international search report 18 June 2014																					
Name and mailing address of the ISA/AU AUSTRALIAN PATENT OFFICE PO BOX 200, WODEN ACT 2606, AUSTRALIA Email address: pct@ipaustralia.gov.au	Authorised officer Callen Puah AUSTRALIAN PATENT OFFICE (ISO 9001 Quality Certified Service) Telephone No. 0262832209																					

INTERNATIONAL SEARCH REPORT C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		International application No. PCT/AU2014/050029
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2004/0102534 A1 (ORPIN) 27 May 2004 Paragraphs [0043-46], [0057], [0061], [0120], Example 4	1-23
Y	US 4596682 A (MOSIER) 24 June 1986 col. 2 lines 41 – col. 3 lines 37-58, claim 1	1-23
Y	GB 2362586 B (PROMETHEUS DEVELOPMENTS LTD) 12 November 2003 pages 3-5, claim 1	1-23
Y	EP 0559254 A1 (CASCO NOBEL INDUSTRIAL PRODUCTS AB) 08 September 1993 col. 1 lines 1-5, col. 2 lines 4-19, col. 5 lines 20-38	1-23
A	US 2007/0142485 A1 (NORDIN et al.) 21 June 2007 see whole document	1-23
A	US 3842020 A (GARRETT W. L.) 15 October 1974 see whole document	1-23

Form PCT/ISA/210 (fifth sheet) (July 2009)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT Information on patent family members		International application No. PCT/AU2014/050029	
Patent Document/s Cited in Search Report		Patent Family Member/s	
Publication Number	Publication Date	Publication Number	Publication Date
US 2004/0102534 A1	27 May 2004	AU 2003262350 A1	03 Jun 2004
		AU 2003262350 B2	16 Sep 2010
		AU 2003292058 A1	15 Jun 2004
		CA 2506506 A1	03 Jun 2004
		CN 1711311 A	21 Dec 2005
		WO 2004046232 A1	03 Jun 2004
		EP 1420042 A1	19 May 2004
		JP 2006517238 A	20 Jul 2006
		KR 20050085042 A	29 Aug 2005
		KR 101041013 B1	16 Jun 2011
		NZ 539768 A	29 Feb 2008
		US 2006160914 A1	20 Jul 2006
		US 7718751 B2	18 May 2010
US 4596682 A	24 June 1986	EP 0237596 A1	23 Sep 1987
		US 4714715 A	22 Dec 1987
GB 2362586 B	12 November 2003	GB 2362586 B	12 Nov 2003
EP 0559254 A1	08 September 1993	AU 641101 B1	09 Sep 1993
		CA 2090905 A1	07 Sep 1993
		JP H0649260 A	22 Feb 1994
		SE 9200704 A	07 Sep 1993
US 2007/0142485 A1	21 June 2007	US 7786181 B2	31 Aug 2010
US 3842020 A	15 October 1974	AU 466236 B2	23 Oct 1975
		AU 4801872 A	26 Apr 1974
		BE 791023 A1	07 May 1973
		CA 990034 A1	01 Jun 1976
		DE 2254305 A1	17 May 1973
		ES 408148 A1	16 Nov 1975
		FR 2159309 A1	22 Jun 1973
		GB 1414506 A	19 Nov 1975
		IT 973422 B	10 Jun 1974
		JP S4858062 A	15 Aug 1973
		NL 7215017 A	10 May 1973

End of Annex

Due to data integration issues this family listing may not include 10 digit Australian applications filed since May 2001.

Form PCT/ISA/210 (Family Annex)(July 2009)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT Information on patent family members		International application No. PCT/AU2014/050029	
This Annex lists known patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The Australian Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.			
Patent Document/s Cited in Search Report		Patent Family Member/s	
Publication Number	Publication Date	Publication Number	Publication Date
Due to data integration issues this family listing may not include 10 digit Australian applications filed since May 2001. Form PCT/ISA/210 (Family Annex)(July 2009)			

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,R,S,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,H,R,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

(74)代理人 100148596

弁理士 山口 和弘

(72)発明者 ブレースガードル, レン

オーストラリア, ヴィクトリア 3205, サウス メルボルン, アルバート ロード 1
50, レベル 3, スイート 3.01, ケア オブ エクスフラム ピーティーウェイ リ
ミテッド

(72)発明者 モンティ, マイケル

オーストラリア, ヴィクトリア 3205, サウス メルボルン, アルバート ロード 1
50, レベル 3, スイート 3.01, ケア オブ エクスフラム ピーティーウェイ リ
ミテッド

(72)発明者 スマイス, ゴードン

オーストラリア, ヴィクトリア 3205, サウス メルボルン, アルバート ロード 1
50, レベル 3, スイート 3.01, ケア オブ エクスフラム ピーティーウェイ リ
ミテッド

(72)発明者 クラーク, スティーヴン

オーストラリア, ヴィクトリア 3205, サウス メルボルン, アルバート ロード 1
50, レベル 3, スイート 3.01, ケア オブ エクスフラム ピーティーウェイ リ
ミテッド

(72)発明者 マクミラン, スティーヴン

オーストラリア, ヴィクトリア 3205, サウス メルボルン, アルバート ロード 1
50, レベル 3, スイート 3.01, ケア オブ エクスフラム ピーティーウェイ リ
ミテッド

(72)発明者 グリン, ジュリアン

オーストラリア, ヴィクトリア 3205, サウス メルボルン, アルバート ロード 1
50, レベル 3, スイート 3.01, ケア オブ エクスフラム ピーティーウェイ リ
ミテッド

(72)発明者 オーピン, マレー

イギリス, ヘレフォードシャー エイチアール6 0ビーエス, レオミンスター, バーチャ
- コモン, パインウッド ハウス

F ターム(参考) 4F074 AA15 AA32 AA34 AA46 AA48 AA49 AA60 AC17 AC29 AC32
AC34 AD17 AE04 AE07 AG20 BA36 BA37 BA38 BA39 BA40
BA41 BB23 CA38 CA49 CA51 DA02 DA18 DA32 DA57