

(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2016-500396

(P2016-500396A)

(43) 公表日 平成28年1月12日(2016.1.12)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
CO8L 101/00 (2006.01)	CO8L 101/00	4 F 074
CO8K 3/34 (2006.01)	CO8K 3/34	4 J 002
CO8K 5/49 (2006.01)	CO8K 5/49	
CO8J 9/12 (2006.01)	CO8J 9/12 C E R	
	CO8J 9/12 C E Z	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 43 頁)

(21) 出願番号	特願2015-548035 (P2015-548035)
(86) (22) 出願日	平成25年12月16日 (2013.12.16)
(85) 翻訳文提出日	平成27年8月14日 (2015.8.14)
(86) 国際出願番号	PCT/US2013/075270
(87) 国際公開番号	W02014/099721
(87) 国際公開日	平成26年6月26日 (2014.6.26)
(31) 優先権主張番号	61/737,874
(32) 優先日	平成24年12月17日 (2012.12.17)
(33) 優先権主張国	米国(US)

(71) 出願人	514283766 エー・シュルマン、インク. A. SCHULMAN, INC. アメリカ合衆国 オハイオ州 44333 , リッジウッド ロード フェアローン 3637 3637 Ridgewood Road Fairlawn, Ohio 44333 3, United States of America
(74) 代理人	100101203 弁理士 山下 昭彦
(74) 代理人	100104499 弁理士 岸本 達人

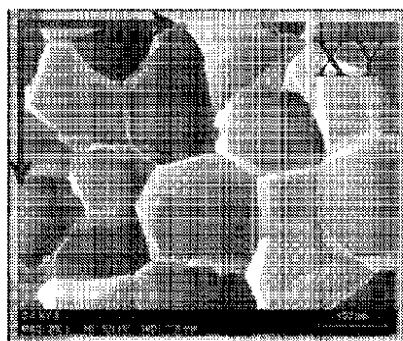
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ポリマーフォーム

(57) 【要約】

粘土核形成剤を含んだ、モノモーダルな発泡ポリマー組成物が記載されている。粘土は、好ましくはセピオライト、パリゴルスカイト/アタバルガイト、またはこれらの組み合わせである。発泡組成物を形成する方法も記載されている。

FIGURE 1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

i) 熱可塑性ポリマーおよび i i) 熱硬化性ポリマーの少なくとも一つを含む発泡ポリマー母材中に分散された、約 0 . 0 1 重量 % から約 4 0 重量 % のセピオライト型粘土を含むモノモーダルポリマーフォーム組成物であって、

前記ポリマー母材が i) 熱可塑性ポリマーを含む場合は、前記組成物の形成に用いられる発泡剤が実質的に水を含まないことを特徴とするモノモーダルポリマーフォーム組成物。

【請求項 2】

前記組成物が約 0 . 0 1 重量 % から約 5 . 0 重量 % の前記セピオライト型粘土を含むことを特徴とする請求項 1 に記載のモノモーダルポリマーフォーム組成物。 10

【請求項 3】

前記組成物が約 0 . 1 0 重量 % から約 2 . 0 重量 % の前記セピオライト型粘土を含むことを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載のモノモーダルポリマーフォーム組成物。

【請求項 4】

前記セピオライト型粘土がセピオライトであることを特徴とする請求項 1 から請求項 3 までのいずれかの請求項に記載のモノモーダルポリマーフォーム組成物。

【請求項 5】

前記セピオライト型粘土がアタパルサイトであることを特徴とする請求項 1 から請求項 4 までのいずれかの請求項に記載のモノモーダルポリマーフォーム組成物。 20

【請求項 6】

さらに、ネコイト、オケナイト、ゾノトライド、ファージャサイト、およびヒレブランダイドから成る群から選択される少なくとも一つを含むことを特徴とする請求項 1 から請求項 5 までのいずれかの請求項に記載のモノモーダルポリマーフォーム組成物。

【請求項 7】

さらに、前記ポリマー母材中に分散された、少なくとも一つの添加剤も含み、前記添加剤が、発泡剤、難燃剤、二次核形成剤、染料、顔料、潤滑剤、帯電防止剤、殺生物剤、エージング改質剤、熱安定化剤、酸化防止剤、紫外線安定化剤、カップリング剤、充填剤、脱酸剤、防腐剤、可塑剤、衝撃改質剤、鎖延長剤、グラファイト、グラフェン、親水化剤、および、これらの組み合わせから成る群より選択されることを特徴とする請求項 1 から請求項 6 までのいずれかの請求項に記載のモノモーダルポリマーフォーム組成物。 30

【請求項 8】

前記少なくとも一つの添加剤が、タルク、ウォラストナイト、ゼオライト、珪藻土、モレキュラーシーブ材、および、これらの組み合わせから成る群より選択される二次核形成剤を含有することを特徴とする請求項 7 に記載のモノモーダルポリマーフォーム組成物。

【請求項 9】

前記少なくとも一つの添加剤が、有効量の難燃性添加剤を含有することを特徴とする請求項 7 に記載のモノモーダルポリマーフォーム組成物。

【請求項 10】

前記難燃性添加剤が、ハロゲン化化合物、ハロゲン非含有化合物、リン化合物、窒素系化合物、ポリマーハロゲン化添加剤、および、これらの組み合わせから成る群より選択されることを特徴とする請求項 6 に記載のモノモーダルポリマーフォーム組成物。 40

【請求項 11】

前記難燃性添加剤が、トリス(トリブロモネオペンチル)ホスフェート、テトラブロモビスフェノール A ビス(2 , 3 -ジブロモプロピルエーテル)、ヘキサブロモシクロドデカン(H B C D)、および、それらの混合物から成る群より選択される、ハロゲン化臭素含有化合物であることを特徴とする請求項 9 に記載のモノモーダルポリマーフォーム組成物。

【請求項 12】

10

20

30

40

50

前記難燃性添加剤がリン化合物であり、有機リン - 硫黄化合物、ホスフェート、ホスファイト、ホスホネート、ホスフィネート、ホスフィンオキサイド、ホスフィン、ホスホニウム塩、リン - 硫黄化合物、および、これらの組み合わせから成る群より選択されることを特徴とする請求項 9 に記載のモノモーダルポリマーフォーム組成物。

【請求項 13】

前記ポリマー母材が、熱可塑性ポリマーを含むことを特徴とする請求項 1 から請求項 1 2までのいずれかの請求項に記載のモノモーダルポリマーフォーム組成物。

【請求項 14】

前記熱可塑性ポリマーが、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレンビニルアセテート、マレイン酸無水物グラフトポリマー、ポリエチレンテレフタレート、ポリ(メチルメタクリレート)、ポリアミド、熱可塑性ポリエステル、ポリカーボネート、スチレン - ブタジエンコポリマー、アクリロニトリル - ブタジエン - スチレン、スチレン - アクリロニトリル、スチレンブロックコポリマー、エチレン - メチルアクリレートコポリマー、ポリアクリロニトリル、ポリウレタン、ポリ塩化ビニル、ポリビニルアルコール、メラミン - ホルムアルデヒド、尿素 - ホルムアルデヒド、ポリメチレン尿素、天然ゴム、合成ゴム、エラストマー、生分解性ポリマー、および、これらの混合物からなる群より選択されることを特徴とする請求項 13 に記載のモノモーダルポリマーフォーム組成物。 10

【請求項 15】

前記熱可塑性ポリマーが、ポリスチレンを含有することを特徴とする請求項 13 に記載のモノモーダルポリマーフォーム組成物。 20

【請求項 16】

前記セピオライト型粘土が、水で予湿されていることを特徴とする請求項 13 に記載のモノモーダルポリマーフォーム組成物。

【請求項 17】

前記ポリマー母材が、熱硬化性ポリマーを含むことを特徴とする請求項 1 から請求項 1 4までのいずれかの請求項に記載のモノモーダルポリマーフォーム組成物。

【請求項 18】

前記ポリマー母材から、熱可塑性ポリマーが除外されていることを特徴とする請求項 1 4に記載のモノモーダルポリマーフォーム組成物。 30

【請求項 19】

前記セピオライト型粘土が、水で予湿されていることを特徴とする請求項 17 に記載のモノモーダルポリマーフォーム組成物。

【請求項 20】

前記熱硬化性ポリマーが、不飽和ポリエステル、ポリウレタン、アミノ樹脂、アルキド樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、イソシアネート樹脂、イソシアヌレート樹脂、ポリシロキサン樹脂、および、これらの混合物から成る群より選択されることを特徴とする請求項 17 に記載のモノモーダルポリマーフォーム組成物。

【請求項 21】

前記添加剤が、スルホン酸アルキルを含有することを特徴とする請求項 7 に記載のモノモーダルポリマーフォーム組成物。 40

【請求項 22】

その中に分散された、有効量の少なくとも一つのセピオライト型粘土を有するポリマー母材を含む発泡性ポリマー組成物であって、

前記ポリマー母材が、i) 熱可塑性ポリマーおよび ii) 热硬化性ポリマーの少なくとも一つを含み；

前記ポリマー母材が i) 熱可塑性ポリマーを含む場合は、前記組成物を泡状に形成するのに用いられる発泡剤が実質的に水を含まないことを特徴とする発泡性ポリマー組成物。

【請求項 23】

さらに、前記ポリマー母材中に分散された、少なくとも一つの添加剤を含み、

前記添加剤が、難燃剤、二次核形成剤、染料、顔料、潤滑剤、帯電防止剤、殺生物剤、

エージング改質剤、熱安定化剤、酸化防止剤、紫外線安定化剤、カップリング剤、充填剤、脱酸剤、防腐剤、可塑剤、衝撃改質剤、鎖延長剤、グラファイト、グラフェン、親水化剤、および、これらの組み合わせから成る群より選択されることを特徴とする請求項 2 2 に記載の発泡性ポリマー組成物。

【請求項 2 4】

前記ポリマー母材が、熱可塑性ポリマーを含有することを特徴とする請求項 2 2 または請求項 2 3 に記載の発泡性ポリマー組成物。

【請求項 2 5】

前記熱可塑性ポリマーが、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレンビニルアセテート、マレイン酸無水物グラフトポリマー、ポリエチレンテレフタレート、ポリ(メチルメタクリレート)、ポリアミド、ポリエステル、ポリカーボネート、スチレン-ブタジエンコポリマー、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン、スチレン-アクリロニトリル、スチレンブロックコポリマー、エチレン-メチルアクリレートコポリマー、ポリアクリロニトリル、ポリウレタン、ポリ塩化ビニル、ポリビニルアルコール、メラミン-ホルムアルデヒド、尿素-ホルムアルデヒド、ポリメチレン尿素、天然ゴム、合成ゴム、エラストマー、生分解性ポリマー、および、これらの混合物からなる群より選択されることを特徴とする請求項 2 4 に記載の発泡性ポリマー組成物。

10

【請求項 2 6】

前記セピオライト型粘土が、水で予湿されていることを特徴とする請求項 2 4 に記載の発泡性ポリマー組成物。

20

【請求項 2 7】

前記ポリマー母材が、熱硬化性ポリマーを含有することを特徴とする請求項 2 2 に記載の発泡性ポリマー組成物。

【請求項 2 8】

前記ポリマー母材から、熱可塑性ポリマーが除外されていることを特徴とする請求項 2 2 に記載の発泡性ポリマー組成物。

【請求項 2 9】

前記少なくとも一つのセピオライト型粘土が、水で予湿されていることを特徴とする請求項 2 7 に記載の発泡性ポリマー組成物。

30

【請求項 3 0】

前記熱硬化性ポリマーが、不飽和ポリエステル、ポリウレタン、アミノ樹脂、アルキッド樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、イソシアネート樹脂、イソシアヌレート樹脂、ポリシロキサン樹脂、および、これらの混合物から成る群より選択されることを特徴とする請求項 2 7 に記載の発泡性ポリマー組成物。

【請求項 3 1】

前記少なくとも一つの添加剤が、タルク、ウォラストナイト、ゼオライト、珪藻土、モレキュラーシーブ材、または、これらの組み合わせから成る群より選択される二次核形成剤を含有することを特徴とする請求項 2 3 に記載の発泡性ポリマー組成物。

【請求項 3 2】

前記少なくとも一つの添加剤が、ハロゲン化化合物、ハロゲン非含有化合物、リン化合物、窒素系化合物、および、これらの組み合わせから成る群より選択される、有効量の難燃性添加剤を含有することを特徴とする請求項 2 3 に記載の発泡性ポリマー組成物。

40

【請求項 3 3】

前記難燃性添加剤が、ポリマーハロゲン化添加剤を含有する、ハロゲン化化合物であることを特徴とする請求項 3 2 に記載の発泡性ポリマー組成物。

【請求項 3 4】

前記ハロゲン化化合物が、臭素含有化合物であることを特徴とする請求項 3 3 に記載の発泡性ポリマー組成物。

【請求項 3 5】

前記難燃性添加剤がリン化合物であり、有機リン-硫黄化合物、ホスフェート、ホスフ

50

アイト、ホスホネート、ホスフィネート、ホスフィンオキサイド、ホスフィン、ホスホニウム塩、リン・硫黄化合物、および、これらの組み合わせから成る群より選択されることを特徴とする請求項 3 2 に記載の発泡性ポリマー組成物。

【請求項 3 6】

前記有効量の少なくとも一つのセピオライト型粘土が、前記ポリマー母材の約 0 . 0 1 重量%から約 5 重量%であることを特徴とする請求項 2 2 に記載の発泡性ポリマー組成物。

【請求項 3 7】

前記有効量の少なくとも一つのセピオライト型粘土が、前記ポリマー母材の約 0 . 1 0 重量%から約 2 . 0 重量%であることを特徴とする請求項 2 2 に記載の発泡性ポリマー組成物。

10

【請求項 3 8】

さらに、前記ポリマー母材中に分散された、少なくとも一つの発泡剤を含むことを特徴とする請求項 2 2 に記載の発泡性ポリマー組成物。

【請求項 3 9】

前記少なくとも一つの発泡剤が CO_2 を含有することを特徴とする請求項 3 8 に記載の発泡性ポリマー組成物。

【請求項 4 0】

i) 熱可塑性ポリマーおよび ii) 熱硬化性ポリマーの少なくとも一つを含むポリマー母材中に、有効量のセピオライト型粘土粒子を加える工程と；

20

少なくとも一つの発泡剤を前記ポリマー母材中に導入する工程と；

前記セピオライト型粘土粒子、および、少なくとも一つの発泡剤を含んだ前記ポリマー母材を加工し、前記モノモーダルポリマーフォームを製造する工程と；
を含むモノモーダルポリマーフォームの製造方法であって、

前記ポリマー母材が i) 熱可塑性ポリマーを含む場合は、前記少なくとも一つの発泡剤が実質的に水を含まないことを特徴とするモノモーダルポリマーフォームの製造方法。

【請求項 4 1】

前記有効量のセピオライト型粘土粒子が、前記ポリマー母材の約 0 . 0 1 重量%から約 5 . 0 重量%であることを特徴とする請求項 4 0 に記載の方法。

【請求項 4 2】

前記有効量のセピオライト型粘土粒子が、前記ポリマー母材の約 0 . 1 0 重量%から約 2 . 0 重量%であることを特徴とする請求項 4 0 または請求項 4 1 に記載の方法。

30

【請求項 4 3】

前記少なくとも一つの発泡剤が CO_2 を含有することを特徴とする請求項 4 0 に記載の方法。

【請求項 4 4】

前記ポリマー母材が、熱可塑性ポリマーを含むことを特徴とする請求項 4 0 に記載の方法。

【請求項 4 5】

前記熱可塑性ポリマーが、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレンビニルアセテート、マレイン酸無水物グラフトポリマー、ポリエチレンテレフタレート、ポリ(メチルメタクリレート)、ポリアミド、ポリエステル、ポリカーボネート、スチレン-ブタジエンコポリマー、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン、スチレン-アクリロニトリル、スチレンブロックコポリマー、エチレン-メチルアクリレートコポリマー、ポリアクリロニトリル、ポリウレタン、ポリ塩化ビニル、ポリビニルアルコール、メラミン-ホルムアルデヒド、尿素-ホルムアルデヒド、ポリメチレン尿素、天然ゴム、合成ゴム、エラストマー、生分解性ポリマー、および、これらの混合物からなる群より選択されることを特徴とする請求項 4 4 に記載の方法。

40

【請求項 4 6】

前記セピオライト型粘土粒子が、水で予湿されていることを特徴とする請求項 4 0 に記

50

載の方法。

【請求項 4 7】

前記ポリマー母材が、熱硬化性ポリマーを含むことを特徴とする請求項 3 6 に記載の方法。

【請求項 4 8】

前記セピオライト型粘土粒子が、水で予湿されていることを特徴とする請求項 4 7 に記載の方法。

【請求項 4 9】

前記熱硬化性ポリマーが、不飽和ポリエステル、ポリウレタン、アミノ樹脂、アルキッド樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、イソシアネート樹脂、イソシアヌレート樹脂、ポリシロキサン樹脂、および、これらの混合物から成る群より選択されることを特徴とする請求項 4 7 に記載の方法。 10

【請求項 5 0】

さらに、前記ポリマー母材中に、少なくとも一つの添加剤を添加することを含み、

前記添加剤が、難燃剤、二次核形成剤、染料、顔料、潤滑剤、帯電防止剤、殺生物剤、エージング改質剤、熱安定化剤、酸化防止剤、紫外線安定化剤、カップリング剤、充填剤、脱酸剤、防腐剤、可塑剤、衝撃改質剤、鎖延長剤、グラファイト、グラフェン、親水化剤、および、これらの組み合わせから成る群より選択されることを特徴とする請求項 3 6 に記載の方法。 20

【請求項 5 1】

前記少なくとも一つの添加剤が、ハロゲン化化合物、ハロゲン非含有化合物、リン化合物、窒素系化合物、および、これらの組み合わせから成る群より選択される、有効量の難燃性添加剤を含有することを特徴とする請求項 5 0 に記載の方法。

【請求項 5 2】

前記難燃剤が、ポリマー-ハロゲン化添加剤を含有する、ハロゲン化化合物であることを特徴とする請求項 5 1 に記載の方法。

【請求項 5 3】

前記ハロゲン化化合物が、臭素含有化合物であることを特徴とする請求項 5 2 に記載の方法。 30

【請求項 5 4】

前記難燃剤がリン化合物であり、有機リン-硫黄化合物、ホスフェート、ホスファイト、ホスホネート、ホスフィネート、ホスフィンオキサイド、ホスフィン、ホスホニウム塩、リン-硫黄化合物、および、これらの組み合わせから成る群より選択されることを特徴とする請求項 5 1 に記載の方法。 30

【請求項 5 5】

前記少なくとも一つの添加剤が、タルク、ウォラストナイト、ゼオライト、珪藻土、モレキュラーシーブ材、または、これらの組み合わせから成る群より選択される二次核形成剤を含有することを特徴とする請求項 5 0 に記載の方法。

【請求項 5 6】

請求項 4 0 に記載の前記方法により製造されたモノモーダルポリマーフォーム。 40

【請求項 5 7】

i) 熱可塑性ポリマーおよび i i) 熱硬化性ポリマーの少なくとも一つを含む、少なくとも一つのキャリアと；

濃縮組成物の約 5 重量 % から約 7 0 重量 % の量において、前記少なくとも一つのキャリア中に分散された、少なくとも一つのセピオライト型粘土と；

を含む、モノモーダルポリマーフォームの形成に用いられる濃縮組成物であって、

前記少なくとも一つのキャリアが i) 熱可塑性ポリマーを含む場合は、前記ポリマーフォームの形成に用いられる発泡剤が実質的に水を含まないことを特徴とする濃縮組成物。

【請求項 5 8】

さらに、前記キャリア中に分散された、少なくとも一つの添加剤も含み、 50

前記添加剤が、発泡剤、難燃剤、二次核形成剤、染料、顔料、潤滑剤、帯電防止剤、殺生物剤、エージング改質剤、熱安定化剤、酸化防止剤、紫外線安定化剤、カップリング剤、充填剤、脱酸剤、防腐剤、可塑剤、衝撃改質剤、鎖延長剤、炭素-炭素開始剤およびパーオキサイド、グラファイト、グラフェン、親水化剤、および、これらの組み合わせから成る群より選択されることを特徴とする請求項 5 7 に記載の濃縮組成物。

【請求項 5 9】

前記少なくとも一つのキャリアが熱可塑性ポリマーであり、前記少なくとも一つのセピオライト型粘土が、約 5 重量 % から約 70 重量 % の濃度において存在することを特徴とする請求項 5 7 または請求項 5 8 に記載の濃縮組成物。

【請求項 6 0】

前記熱可塑性ポリマーが、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレンビニルアセテート、マレイン酸無水物グラフトポリマー、ポリエチレンテレフタレート、ポリ(メチルメタクリレート)、ポリアミド、熱可塑性ポリエステル、ポリカーボネート、スチレン-ブタジエンコポリマー、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン、スチレン-アクリロニトリル、スチレンブロックコポリマー、エチレン-メチルアクリレートコポリマー、ポリアクリロニトリル、ポリウレタン、ポリ塩化ビニル、ポリビニルアルコール、天然ゴム、合成ゴム、エラストマー、生分解性ポリマー、および、これらの混合物からなる群より選択されることを特徴とする請求項 5 9 に記載の濃縮組成物。

【請求項 6 1】

前記少なくとも一つのセピオライト型粘土が、水で予湿されていることを特徴とする請求項 5 9 に記載の濃縮組成物。

【請求項 6 2】

前記少なくとも一つのキャリアが熱硬化性ポリマーであることを特徴とする請求項 5 7 に記載の濃縮組成物。

【請求項 6 3】

前記少なくとも一つのセピオライト型粘土が、水で予湿されていることを特徴とする請求項 6 2 に記載の濃縮組成物。

【請求項 6 4】

前記熱硬化性ポリマーが、不飽和ポリエステル、ポリウレタン、アミノ樹脂、アルキッド樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、イソシアネート樹脂、イソシアヌレート樹脂、ポリシロキサン樹脂、および、これらの混合物から成る群より選択されることを特徴とする請求項 6 2 に記載の濃縮組成物。

【請求項 6 5】

前記少なくとも一つの添加剤が、タルク、ウォラストナイト、ゼオライト、珪藻土、モレキュラーシーブ材、または、これらの組み合わせから成る群より選択される二次核形成剤を含有することを特徴とする請求項 6 0 に記載の濃縮組成物。

【請求項 6 6】

前記少なくとも一つの添加剤が、ハロゲン化化合物、ハロゲン非含有化合物、リン化合物、窒素系化合物、ポリマー-ハロゲン化添加剤、および、これらの組み合わせから成る群より選択される、有効量の難燃性添加剤を含有することを特徴とする請求項 6 0 に記載の濃縮組成物。

【請求項 6 7】

前記難燃性添加剤がリン化合物であり、ホスフェート、ホスファイト、ホスホネート、ホスフィネート、ホスフィンオキサイド、ホスフィン、ホスホニウム塩、リン-硫黄化合物、および、これらの組み合わせから成る群より選択されることを特徴とする請求項 6 6 に記載の濃縮組成物。

【請求項 6 8】

i) 熱可塑性ポリマーおよび i i) 熱硬化性ポリマーの少なくとも一つを含む流動性キャリアを準備する工程と；

濃縮組成物の約 5 重量 % から約 70 重量 % の量において、セピオライト型粘土を前記流

10

20

30

40

50

動性キャリア中に分散し、前記濃縮組成物を形成する工程と；
を含む、モノモーダルポリマーフォームの形成に用いられる濃縮組成物の製造方法であつて、

前記流動性キャリアが i) 熱可塑性ポリマーを含む場合は、前記ポリマーフォームの形成に用いられる発泡剤が実質的に水を含まないことを特徴とする濃縮組成物の製造方法。

【請求項 6 9】

分散が、前記流動性キャリアと、前記セピオライト型粘土とを、エクストルーダ内で混合することにより行われることを特徴とする請求項 6 8 に記載の方法。

【請求項 7 0】

さらに、前記流動性キャリアに、少なくとも一つの添加剤を添加することを含み、 10

前記添加剤が、発泡剤、難燃剤、二次核形成剤、染料、顔料、潤滑剤、帯電防止剤、殺生物剤、エージング改質剤、熱安定化剤、酸化防止剤、紫外線安定化剤、カップリング剤、充填剤、脱酸剤、防腐剤、可塑剤、衝撃改質剤、鎖延長剤、炭素 - 炭素開始剤およびパーオキサイド、グラファイト、グラフェン、親水化剤、および、これらの組み合わせから成る群より選択されることを特徴とする請求項 6 8 または請求項 6 9 に記載の方法。

【請求項 7 1】

前記セピオライト型粘土が、水で予湿されていることを特徴とする請求項 6 8 から請求項 7 0 までのいずれかの請求項に記載の方法。

【請求項 7 2】

i) 熱可塑性ポリマーおよび ii) 熱硬化性ポリマーの少なくとも一つを含み、約 5 重量 % から約 7 0 重量 % の少なくとも一つのセピオライト型粘土が分散された、少なくとも一つのキャリアを含む濃縮組成物を形成する工程と； 20

i) 熱可塑性ポリマーおよび ii) 熱硬化性ポリマーの少なくとも一つを含むポリマー母材中に、有効量の濃縮組成物を加える工程と；

少なくとも一つの発泡剤を、前記ポリマー母材および加えられた濃縮組成物中に導入する工程と；

前記濃縮組成物、および、少なくとも一つの発泡剤を含んだ前記ポリマー母材を加工し、前記モノモーダルポリマーフォームを製造する工程と；

を含むモノモーダルポリマーフォームの製造方法であつて、

前記少なくとも一つのキャリアまたは前記ポリマー母材が i) 熱可塑性ポリマーを含む場合は、前記少なくとも一つの発泡剤が実質的に水を含まないことを特徴とするモノモーダルポリマーフォームの製造方法。 30

【請求項 7 3】

前記有効量の濃縮組成物が、前記濃縮組成物を含む前記ポリマー母材の約 0 . 0 1 重量 % から約 5 . 0 重量 % の少なくとも一つのセピオライト型粘土を提供することを特徴とする請求項 7 2 に記載の方法。

【請求項 7 4】

前記有効量の濃縮組成物が、前記濃縮組成物を含む前記ポリマー母材の約 0 . 1 0 重量 % から約 2 . 0 重量 % の少なくとも一つのセピオライト型粘土を提供することを特徴とする請求項 7 3 に記載の方法。 40

【請求項 7 5】

前記少なくとも一つのセピオライト型粘土が熱処理されていることを特徴とする請求項 7 2 から請求項 7 4 までのいずれかの請求項に記載の方法。

【請求項 7 6】

前記少なくとも一つの発泡剤が CO_2 を含有することを特徴とする請求項 7 2 から請求項 7 5 までのいずれかの請求項に記載の方法。

【請求項 7 7】

前記少なくとも一つのキャリアが熱可塑性ポリマーを含むことを特徴とする請求項 7 2 から請求項 7 6 までのいずれかの請求項に記載の方法。

【請求項 7 8】

10

20

30

40

50

前記熱可塑性ポリマーが、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレンビニルアセテート（EVA）、マレイン酸無水物グラフトポリマー、ポリエチレンテレフタレート、ポリ（メチルメタクリレート）（PMMA）、ポリアミド、ポリエステル、ポリカーボネート、スチレン-ブタジエンコポリマー、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン、スチレン-アクリロニトリル、スチレンブロックコポリマー、エチレン-メチルアクリレートコポリマー、ポリアクリロニトリル、ポリウレタン、ポリ塩化ビニル、ポリビニルアルコール、メラミン-ホルムアルデヒド、尿素-ホルムアルデヒド、ポリメチレン尿素、天然ゴム、合成ゴム、エラストマー、生分解性ポリマー、および、これらの混合物からなる群より選択されることを特徴とする請求項77に記載の方法。

【請求項79】

前記少なくとも一つのセピオライト型粘土が、水で予湿されていることを特徴とする請求項76に記載の方法。

【請求項80】

前記少なくとも一つのキャリアが熱硬化性ポリマーを含むことを特徴とする請求項72に記載の方法。

【請求項81】

前記少なくとも一つのセピオライト型粘土が、水で予湿されていることを特徴とする請求項68に記載の方法。

【請求項82】

前記熱硬化性ポリマーが、不飽和ポリエステル、ポリウレタン、アミノ樹脂、アルキド樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、イソシアネート樹脂、イソシアヌレート樹脂、ポリシロキサン樹脂、および、これらの混合物から成る群より選択されることを特徴とする請求項80に記載の方法。

【請求項83】

前記濃縮組成物がさらに、前記少なくとも一つのキャリア中に分散された、少なくとも一つの添加剤も含み、難燃剤、二次核形成剤、染料、顔料、潤滑剤、帯電防止剤、殺生物剤、エージング改質剤、熱安定化剤、酸化防止剤、紫外線安定化剤、カップリング剤、充填剤、脱酸剤、防腐剤、可塑剤、衝撃改質剤、鎖延長剤、グラファイト、グラフェン、親水化剤、および、これらの組み合わせから成る群より選択されることを特徴とする請求項72に記載の方法。

【請求項84】

前記少なくとも一つの添加剤が、タルク、ウォラストナイト、ゼオライト、珪藻土、モレキュラーシーブ材、または、これらの組み合わせから成る群より選択される二次核形成剤を含有することを特徴とする請求項83に記載の方法。

【請求項85】

前記少なくとも一つの添加剤が、ハロゲン化化合物、ハロゲン非含有化合物、リン化合物、窒素系化合物、ポリマーハロゲン化添加剤、および、これらの組み合わせから成る群より選択される、有効量の難燃性添加剤を含有することを特徴とする請求項83に記載の方法。

【請求項86】

前記難燃性添加剤が、ハロゲン化臭素含有化合物であることを特徴とする請求項85に記載の方法。

【請求項87】

前記難燃性添加剤がリン化合物であり、ホスフェート、ホスファイト、ホスホネート、ホスフィネート、ホスフィンオキサイド、ホスフィン、ホスホニウム塩、リン-硫黄化合物、および、これらの組み合わせから成る群より選択されることを特徴とする請求項85に記載の方法。

【請求項88】

前記導入が、発泡性ゲルを形成するための高圧下において行われることを特徴とする請求項72に記載の方法。

10

20

30

40

50

【請求項 8 9】

前記少なくとも一つのキャリアおよび前記ポリマー母材が、本質的に同じ材料から構成されることを特徴とする請求項 7 2 に記載の方法。

【請求項 9 0】

前記少なくとも一つのキャリアおよび前記ポリマー母材が、本質的に同じ材料から構成されていないことを特徴とする請求項 7 2 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0 0 0 1】****優先権**

10

本出願は、参照することにより本願に組み込まれる、2012年12月17日に出願された米国仮出願 61/737874 号の優先権を主張している。

【0 0 0 2】

本発明は、ポリマーフォーム、そのフォームの製造方法、およびそのフォームを用いた製品に関する。より詳しくは、本発明は、核形成剤および補強剤として特定の粒子を使用することによって得られる改良された物理的および機械的特性を有するポリマー複合体モノモーダルフォームに関する。

【背景技術】**【0 0 0 3】**

20

発泡プラスチックは、ポリマーの全体にわたって分散した多数の気泡の存在によって、見かけ密度の減少を示す。約 320 kg/m^3 を超える密度を示す硬質フォームは、一般に構造発泡体 (SF) と呼ばれ、当分野において周知である。構造発泡体は、通常、低密度のポリマー材料が望ましい成型品の製造において、多様な目的で用いられている。

【0 0 0 4】

発泡ポリマーおよびプラスチックは、一般に、発泡開始、気泡成長および気泡安定化の工程を含む様々な方法によって作られている。インテグラルスキン、発泡コアおよび高い強度 - 重量比を持った構造発泡体は、射出成形や押出成形のような、いくつかの加工方法によって作られる。最終製品への要求に応じて、特定の加工方法が選択される。

【0 0 0 5】

30

特性、価格、加工の容易性の組み合わせが好ましいことから、スチレンポリマー、特にポリスチレンが、パッケージ、パイプおよびチューブ、建築材や断熱材といった異なる最終用途のためのフォームシート、フィルムおよびスラブの製造に広く用いられている。例えば、ポリスチレンのような膨張スチレンポリマーが、冷凍庫、冷却器、トラック車体、貨車、農舎、ルーフデッキ、住宅のための断熱材に広く用いられている。また、スチレンポリマーフォームは、冷蔵トラック車体、移動住宅、およびレクリエーション車両に用いられる構造サンドイッチパネルのコア材料にも用いられている。押出ポリスチレンフォーム (XPS) は、建築物の断熱材や建築部品として広く用いられている。押出ポリスチレンフォームは、各種の食品包装用途にも用いられている。

【0 0 0 6】

40

気泡形成の開始や所定サイズの気泡の形成促進は、ポリマー組成物に含まれた核形成剤によって制御される。ポリマー組成物に添加される気泡制御剤の性質は、プラスチック相の物理的特性の変化およびプラスチック相中の不連続性の形成によって、発泡構造の機械的安定性へと影響を与える。これらの不連続性により、気泡形成の際に用いられる発泡剤は、気泡から周囲の材料へと拡散させられる。一般的に、こうして生じる気泡は、軽量の成型品に設けられるが、耐衝撃性が犠牲となる。例えば、核形成剤は、しばしば冷却されたポリマー中の結晶構造を助成し、この結晶構造は耐衝撃性を減少させる。多数の核形成部位を提供するために鉱物フィラーを添加してもよいが、このようなフィラーは、圧力集中器のように作用する傾向があり、この結果、亀裂の形成を促し、得られる成型品の耐衝撃性を減少させる。一般に、構造発泡体の強度の減少は、成型品の壁厚を増加することによって、少なくとも部分的に相殺することができるかもしれない。しかし、壁厚の増加に

50

よって一成形単位あたりより多くの原材料が必要となり、結果として製造コストが増加する。

【0007】

難燃性(FR)添加剤は、通常、建築および自動車用途に用いられる押出ポリマーフォーム製品へと添加される。難燃性添加剤の存在によって、上記フォームは、各種法域において要求される標準火災試験に合格することができる。低分子、通常、約1000g/m²未満の様々な種類の臭素化化合物が、これらフォーム製品の多くで難燃性添加剤として用いられている。これらの化合物の多く、例えば、ヘキサブロモシクロドデカンなどは、規制および公的な圧力の下にあり、その使用が制限されるかもしれません、このような臭素化化合物の代替品を見出すための強い動機づけがある。10

【0008】

押出ポリマーフォームのための難燃性添加剤の代替品は、合理的に低いレベルにおいてフォームに加えられた場合であっても、上記フォームが標準火災試験を合格できるようになるべきである。押出フォームは高温において成形されるため、押出成形に用いられる温度条件において、難燃性添加剤が熱的に安定であることが重要である。ポリスチレンおよびスチレンコポリマーフォームのようないくつかのフォームにおいて、通常、これらの温度は、180以上である。もし難燃性添加剤が押出成形の間に分解してしまうとすると、いくつかの問題に直面する。これらの問題には、難燃剤の損失や、それによる難燃特性的喪失、および、しばしば腐食性であり、それ故人体への危険や装置への有害性を潜在的に有する(HBrのような)分解物の生成などがある。このため、難燃剤は、上記ポリマーにおける所望の物理学的特性の著しい損失を引き起こすべきでない。また、難燃性添加剤は低い毒性を有し、生物学的利用性が高くないことが好ましい。20

【0009】

熱可塑性ポリマー組成物中への難燃性添加剤の添加は、得られたフォーム製品の強度に悪影響を及ぼすことがある。例えば、ハロゲン化添加剤を含む発泡スチレンポリマーにおいて、フォームの構造的な品質やスキンの品質に有害な影響を与えることを妨げるために、臭素の含有度をかなり低くしなければならない。例えば、スチレンポリマーフォームにおいて難燃剤としてヘキサブロモシクロドデカン(HBCD)を用いる場合、難燃性条件、特に厳格なヨーロッパの難燃性テストを満たすため、高レベルのHBCDが必要とされる。これらのレベルにおけるHBCDのスチレンポリマーフォーム中への添加は、低いスキン品質や、過度の加熱に起因する、押出工程中のスチレンポリマーフォームおよび再生材料の高度の分解をもたらすかもしれない。過度の加熱および分解は、スチレンポリマーフォームおよび再生スチレンポリマーの分子量低下を引き起こし、物理的、機械的特性の低下をもたらす。30

【0010】

したがって、ハロゲン化難燃剤、特にヘキサブロモシクロドデカン(HBCD)を難燃剤として用い、火災難燃性試験に適合し、かつ押出工程に適しているが、低い構造的品質および/またはスキン品質を示さない、難燃性スチレンポリマーフォームへのニーズが等技術分野において存在する。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

ポリマー複合体フォームに関する本組成物および方法においては、従来公知のフォーム、組成物、方法および発泡製品に関する難点や欠点の解決に取り組まれた。

【課題を解決するための手段】

【0012】

一態様において本発明は、約60%から約99.9%のi)熱可塑性ポリマーおよびi)熱硬化性ポリマーの少なくとも一つを含むポリマー母材中に分散された、約0.01%から約40%のセピオライト型粘土を含むモノモーダルポリマーフォーム組成物であって、上記ポリマー母材がi)熱可塑性ポリマーを含む場合は、上記組成物の形成に用いら40

れる発泡剤が実質的に水を含まないことを特徴とするモノモーダルポリマーフォーム組成物を提供する。

【0013】

他の態様において本発明は、その中に分散された、有効量の少なくとも一つのセピオライト型粘土を有するポリマー母材を含む発泡性ポリマー組成物を提供する。上記ポリマー母材が、i) 熱可塑性ポリマーおよびii) 熱硬化性ポリマーの少なくとも一つを含み、かつ、上記ポリマー母材がi) 熱可塑性ポリマーを含む場合は、上記組成物を泡状に形成するのに用いられる発泡剤が実質的に水を含まないことを特徴とする。

【0014】

さらに他の態様において本発明は、モノモーダルポリマーフォームの製造方法を提供する。上記方法は、i) 熱可塑性ポリマーおよびii) 熱硬化性ポリマーの少なくとも一つを含むポリマー母材中に、有効量のセピオライト型粘土粒子および少なくとも一つの発泡剤を加える工程と、加工し、上記モノモーダルポリマーフォームを製造する工程と、を含み、上記ポリマー母材がi) 熱可塑性ポリマーを含む場合は、発泡剤が実質的に水を含まないことを特徴とする。

10

【0015】

さらなる他の態様において本発明は、ポリマーフォームの形成に用いられる濃縮組成物を提供する。上記濃縮組成物は、i) 熱可塑性ポリマーおよびii) 熱硬化性ポリマーの少なくとも一つを含む、少なくとも一つの流動性キャリアと、上記キャリア中に分散された一つ以上のセピオライト型粘土とを含む。上記セピオライト型粘土は、上記ポリマーキャリアの約5重量%から約70重量%の量において存在する。上記少なくとも一つのキャリアがi) 熱可塑性ポリマーを含む場合は、上記ポリマーフォームの形成に用いられる発泡剤が実質的に水を含まない。

20

【0016】

そして、さらに他の態様において本発明は、ポリマーフォームの形成に用いられる濃縮組成物の製造方法であって、i) 熱可塑性ポリマーおよびii) 熱硬化性ポリマーの少なくとも一つを含む流動性キャリアを準備する工程と、上記キャリア中に上記セピオライト型粘土を分散し、上記濃縮組成物を形成する工程とを含む方法を提供する。上記セピオライト型粘土は、上記ポリマーキャリアの約5重量%から約70重量%の量において存在する。上記流動性キャリアがi) 熱可塑性ポリマーを含む場合は、上記ポリマーフォームの形成に用いられる発泡剤が実質的に水を含まない。

30

【0017】

さらに他の態様において本発明は、モノモーダルポリマーフォームの製造方法を提供する。上記方法は、i) 熱可塑性ポリマーおよびii) 熱硬化性ポリマーの少なくとも一つを含有し、約5重量%から約70重量%の少なくとも一つのセピオライト型粘土が分散された、少なくとも一つのキャリアを含む濃縮組成物を形成する工程と；i) 熱可塑性ポリマーおよびii) 熱硬化性ポリマーの少なくとも一つを含むポリマー母材中に、有効量の濃縮組成物を加える工程と；少なくとも一つの発泡剤を上記ポリマー母材および上記加えられた濃縮組成物中に導入する工程と；上記濃縮組成物、および、少なくとも一つの発泡剤を含んだ上記ポリマー母材を加工し、上記モノモーダルポリマーフォームを製造する工程と；を含み、上記少なくとも一つのキャリアまたは上記ポリマー母材がi) 熱可塑性ポリマーを含む場合は、発泡剤が実質的に水を含まないことを特徴とする。

40

【0018】

全ての組成上の割合は、重量による。

【0019】

当然のことながら、本発明は、他の、および、異なる実施形態とすることも可能であり、その数々の詳細については、本発明から逸脱することなく、様々な観点から変更することができる。このため、図面や記載は説明のためのものと見なされ、限定的なものではない。

【図面の簡単な説明】

50

【0020】

【図1】図1は、核形成剤として0.6重量%のタルクを用いて形成された押出ポリスチレンフォームの走査電子顕微鏡(SEM)図である。倍率は、200倍である。

【図2】図2は、核形成剤として0.2重量%のセピオライトを用いて形成された押出ポリスチレンフォームの走査電子顕微鏡(SEM)図である。倍率は、400倍である。

【図3】図3は、図1の上記フォームの気泡サイズ分布を示すグラフである。

【図4】図4は、図2の上記フォームの気泡サイズ分布を示すグラフである。

【図5】図5は、初期、かつ、予湿されたセピオライトのサーモグラムである。

【図6】図6は、10重量%の予湿されたセピオライトを含む、EVA系熱可塑性濃縮物のサーモグラムである。

10

【発明を実施するための形態】

【0021】

本発明は、モノモーダル気泡サイズを有し、核形成剤を含むポリマーフォームの組成物を提供する。上記組成物には、纖維状または疑似層状型粘土が核形成剤として用いられ、特に、セピオライト型粘土が用いられ、通常、セピオライト、および、アタパルガイト(パリゴルスカイト)粘土およびそれらの組み合わせが含まれる。これらのセピオライト型粘土は、タルクのような従来の核形成剤よりもはるかに高い効果を示し、従来技術の粘土とは対照的に、妥当なレベルの分散性を得るために有機変性処理する必要がない。本発明の組成物は、得られるモノモーダル発泡製品の物理的および/または機械的特性における改善をもたらす。ここに記載される好ましいセピオライト型粘土は、難燃剤や、CO₂および水を含む発泡剤系と相乗効果も示す。特に好ましい態様において、本発明は、比較的高い濃度の粘土核形成剤を有する濃縮組成物または「マスター・バッチ」を提供する。また、本発明は、組成物の製造方法および組成物からの発泡製品の製造方法も提供する。

20

【0022】

フォームは「モノモーダル」であり、「モノモーダル気泡サイズ」の気泡を有し、「高均一な気泡構造」を有する、または、気泡の全数の割合対気泡サイズのプロットが一つのピークを示す場合、「均一な気泡サイズ分布」を有する。

【0023】

粘土核形成剤

多くの工業的な発泡処理においては、最終的な発泡形態を制御するため、核形成剤の使用が重要である。従来の核形成剤は、通常、タルクから形成されており、これは安価、効率的で、マスター・バッチを形成するためにポリマー中に多量に分散させることが容易である。従来の核形成理論によると、発泡工程においては、不均一核形成の速度は、通常、立方センチメートルあたりの粒子の数として定義される不均一核形成サイトの濃度の関数である。したがって、この因子は不均一核形成の理論上の上限を規定することから、粒子の濃度が重要となる。ポリスチレン(PS)の発泡については、有機粘土がタルクと比較してより効果的であることが報告されており、これにより、タルクおよび介在する粘土に関しては、剥離した粘土を用いることによる改善効果が示唆される。他の技術者は、PSおよびポリ(メチルメタクリレート)をベースとした複合材の発泡について研究しており、ポリマーと、粘土表面と、発泡剤との間の相互作用を調整することで、気泡の形態を制御可能であると報告している。

30

40

【0024】

ほとんどの発泡プロセスに用いられてきた従来のミクロンサイズの粒子と比較して、ナノメートルサイズの粘土粒子は、極めて小さな寸法、大きな表面積、粒子とポリマー母材との間の緊密な接触を与える。よって、ナノサイズの粒子は、気泡の核形成および成長に著しい影響を及ぼすばかりでなく、得られたポリマーの構造および特性にも利益をもたらす。

【0025】

異なる粘土鉱物の特性に寄与する重要な因子の一つは、それらの分子構造である。ほとんどの粘土鉱物は、2つのタイプの構造、シリカ四面体シートおよびアルミニナ・マグネシ

50

アハ面体シートに基づいている。これらのいずれの構造においても、四面体および八面体構造単位は、いくつかの複合層構造として結びつき、あるいは、積み重なることができ、板形状の層 - 格子鉱物（例えば、カオリナイト、スメクタイト、イライト、およびバーミキュライト）または細長い形態の鎖 - 格子鉱物（例えば、パリゴルスカイト、およびセピオライト）を形成する、各種水素化アルミニシリケートが生成される。層格子構造は、一つの八面体シートと結合した一つの四面体シートを含む 1 : 1 層構造と、一つの八面体シートと結合した二つの四面体シートを有する 2 : 1 層構造とに分類される。あまり一般的ではない粘土鉱物は、アモルファス、すなわち、粘土鉱物アロフェンのように非晶質であるか、あるいは角閃石鉱物と同様に二つの四面体鎖に基づいた構造を有している。

【0026】

10

粘土鉱物は、その構造や組成の多様性に基づいて 8 つの主なグループに分類することができる：（1）カオリナイト、（2）スメクタイト（3）バーミキュライト、（4）イライト、（5）パイロフィライト、（6）クロライト、（7）パリゴルスカイト - セピオライト、および（8）アロフェン。これらのグループ、および、その層構造は、それぞれ下記表 1 に示すとおりである。

【0027】

【表 1】

結晶性	
1:1層タイプ	
等次元	20
カオリナイトグループ（カオリナイト、ディカイト、ナクライト）	
細長	
カオリナイトグループ（ハロイサイト）	
2:1層タイプ	
拡張格子	
等次元	
スメクタイトグループ（例えば、スメクタイト）	
バーミキュライトグループ	30
細長	
スメクタイトグループ（例えば、ノントロナイト、サポナイト）	
非拡張格子	
イライトグループ（マイカ）	
パイロフィライト（タルク）グループ	
クロライトグループ	
2:1鎖 - 構造タイプ	
パリゴルスカイトグループ（パリゴルスカイト、セピオライト）	
非晶性	
アロフェングループ	40

表 1 - 粘土鉱物の分類

【0028】

ポリマー複合体に用いられる大部分の粘土は、天然に生じるスメクタイト粘土をベースとしている。スメクタイトグループの粘土は、2 : 1 シート構造を有し、2 八面体鉱物スメクタイト（モンモリロナイトとしても知られる）、バイデライトおよびノントロナイト、3 八面体鉱物ヘクトライト（Li - Mg - スメクタイト）およびサポナイト（Mg - スメクタイト：ボウリンガイトおよびソープストーンとしても知られる）がある。スメクタ

50

イトは、ベントナイトおよびフラー土の主要な構成成分である。上記粒子は板形状であり、平均粒子径はおよそ1マイクロメートルである。

【0029】

モンモリロナイトは、いくつかの八面体アルミニウム(III)原子に対してマグネシウム(II)または鉄(II)原子による同形置換が起こったもので、これによりシートが剩余の負電荷を保持している粘土のグループである。天然に存在する状態では、この電荷はNa⁺やCa²⁺のような層間カチオンの導入によってバランスしており、いくつかのカチオンは破断した端部も占めている。ゲスト分子に適合するようにシートの層間距離が増加する場合、このようなスマクタイト粘土は、水または有機分子ホストの存在下で膨潤するという付加的な特性を有している。これらは、チキソトロピックであり、高いカチオン交換能力を持っている。

10

【0030】

モンモリロナイトのような層状シリケートとは対照的に、セピオライトは、ポリマー-粘土複合体の調製における充填剤として広く用いられてはいない。パリゴルスカイト-セピオライト粘土鉱物グループは、他の主要な粘土鉱物と比べてまったく注目されていない。これには、これらの粘土鉱物が層状のフィロシリケートよりも一般的でないという事実が多少影響している。同定の困難性、特に地質調査のための慣例のX線回折(XRD)同定方法における困難性も、この粘土鉱物グループの利用可能な情報が不足する原因の一つであるかもしれない。

20

【0031】

パリゴルスカイト-セピオライトグループ(以前はホルマイトイグルーブ)には、アタパルガイトとしても知られるパリゴルスカイト、およびセピオライトの鉱物が含まれる。これらの鉱物は、粒子の形状によって特徴づけられる疑似-層状シリケートのグループに属し、層状でない代わりに針状であり、平均長が1から2ミクロンのマイクロファイバー状であって、セピオライトの場合、例えば、ヴァリエカス-ビカルヴァロ鉱脈(スペイン、マドリッド)、および、アマーゴサバレー(アメリカ合衆国、ネバダ)、パリゴルスカイトの場合、例えば、米国で発見されている。それらはSi₂O₅組成の連続2次元四面体シートを含むため、セピオライトとパリゴルスカイトは、フィロシリケートグループに含まれる。しかし、これらは連続八面体シートを持たないため、モンモリロナイトのような他の層状シリケートとは異なる。セピオライトとパリゴルスカイトの構造はよく似ており、角部において階段状に接合された2:1層の細長いストライプ状部あるいはリボンからなると考えられている。

30

【0032】

セピオライトおよびパリゴルスカイトは、2つのナノメートル域の構造次元(a、b)を有するマイクロファイバー状の形態を示すという点でユニークである。これらの構造は、ナノ2次元であると見なされ、あるいはここでは定期的に「2-ナノ-D」と呼ぶ。しかしながらモンモリロナイトのようなスマクタイトは、ナノ1次元または「1-ナノ-D」材料である。

【0033】

セピオライトおよびパリゴルスカイトの構造は、約3.7×10.6のチャンネルを有し、高い表面積(セピオライトはすべての粘土鉱物のなかで最も高い表面積を持つ)、多孔性(約0.4cm³/gのマイクロポア容積)、表面電荷、および、カチオン交換能を特徴とし、その結果、水中における優れた吸着性、コロイド性、および、チキソトロピック性(ゲル化)特性が得られる。織り合わされた方向性の無い纖維が集まって、水に浮かぶことのできる程度の多孔性を持った大きな石を形成する。この構造により、水あるいは他の極性液体を、その重量の100%を超えて吸収することのできる天然のマイクロスponジが作り出される。パリゴルスカイトおよびセピオライトは、ピリジン、メタノール、エタノール、またはアセトンといった比較的小さい有機分子をそのチャンネル中に介在させることによって得られるハイブリッド材料の形成に用いることができる。

40

【0034】

50

セピオライトの化学式、 $Mg_4Si_6O_{15}(OH)_2 \cdot 6H_2O$ によれば、セピオライト中には、3つのタイプの水またはヒドロキシル単位 - 弱く結び付いたチャンネル水(ゼオライト水)、チャンネル中の隣接する八面体カチオンに付着した4つの H_2O 分子(結晶水)、および、2:1リボンの中心にあるヒドロキシル基(構造水)がある。ゼオライト水は、約100の加熱により失われる。結晶水は250から400の間で失われ、構造水は550から800で失われる。

【0035】

全水分量に対して約60重量%が、250の加熱によって失われる。このプロセスは可逆的である。セピオライトを350を超えて加熱すると、最終的には結晶構造が変化し、全含水量のさらに約25重量%が失われる。このプロセスは、非可逆的であり、約400で完了する。このような加熱後の鉱物は、まだ全水分量に対して約15重量%を含んでいるものの、700を超える加熱によってこの水も追い出される。このプロセスにより、格子は完全に崩壊する。本主題のいくつかの態様においては、核形成剤として用いられる上記セピオライト型粘土は、乾燥していることが好ましい。「乾燥」によっては、上記セピオライト型粘土が水で湿らされていない、または、予湿されておらず、上記ポリマー母材へ添加される際に、約15重量%以下の含水量を有することが意味される。本主題の他の態様においては、核形成剤として用いられる上記セピオライト型粘土は、水で予湿されていることが好ましい。予湿されたセピオライト型粘土は、ここでより詳細に説明される。

10

【0036】

粘土は高アスペクト比を有しているものの、通常、層を分離して剥離を生じさせるためには特別な処理が必要とされる。そのような層の剥離を生じさせる方法の1つは、有機変性剤を粘土中に加えることである。有機-モンモリロナイトのような層状ナノ-材料には、通常、約30重量%から40重量%の低分子量有機変性剤が含まれている。これらの変性剤は、粘土表面を親水性から疎水性に変化させたり、分散のために粘土粒子をポリマー母材と相溶性にしたりする目的で使用される。粘土-ポリマー母材/複合体の、介在された、または剥離したマイクロ構造を形成するための従来の試みとして、メタクリロイルオキシエチルヘキサデシル-ジメチルアンモニウム、およびメチルタロウビス2-ヒドロキシエチル4級アンモニウム塩(例えば、Clayosite 20A、テキサス州ゴンザレスのSouthern Clay Products社より商業的に入手可能)などの変性剤が用いられてきた。これらの表面変性剤が、酸素指数や炎表面伝搬速度といった工業火災試験に基づいた火災原因と見なされていることは、当業者においてよく知られている。

20

30

【0037】

このため、本発明によってはそのようなものには限定されないが、変性剤を含まない粘土の使用は、ポリマーフォームの燃焼特性、例えば、溶融および垂れ落ちを減少し、また、炭化物の形成を促すことで、厳格な火災試験の要求への適合に役立つ。

30

【0038】

ポリマー鎖の浸透が制限され、且つ、主要な接触箇所が紡錘体の外部表面である介在されたナノ複合体とは異なり、セピオライトおよびパリゴルスカイト粒子の極めて微細な寸法および極めて大きな表面積によって、上記粒子と、ポリマー母材と、発泡剤との間で、はるかに密な接触状態が得られる。さらに、極めて高い有効性を示す粒子濃度を、名目上のわずかの粒子濃度で達成することができる。

40

【0039】

ここに記載の好適なセピオライト型粘土を用いることによる、さらなる他の重要な利点は、従来の剥離プロセスが必要ないことである。つまり、多くの粘土ベースの変性剤は、通常、粘土材料中の塊あるいは凝集体をナノメートルサイズの粒子まで分離するための一またはそれ以上の剥離プロセスが必要であった。その纖維状構造のため、セピオライトおよびパリゴルスカイトが剥離を必要としないということは、驚くべき発見である。これは、通常、化学変性およびそれにつづく剥離が必要とされる層状粘土と比較した場合の重要な利点である。

50

【 0 0 4 0 】

したがって、ポリマー複合体フォームの形成に用いられる好適な粘土は、疑似層状粘土ファミリーに属する。より好ましくは、この疑似層状粘土は、セピオライト、パリゴルスカイト／アタパルガイト、およびこれらの組み合わせからなる群から選ばれるセピオライト型粘土である。下記表2に、スメクタイト粘土と比較した、本発明における好適な実施形態の粘土、セピオライトおよびパリゴルスカイトの詳細を示す。

【 0 0 4 1 】

【表2】

	化学式	Dana分類(8版)	構造	結晶の対称性	セオライトチャンネル	性質	膨潤／凝集	剥離の必要性
スメクタイト	$(\text{Na}, \text{Ca})_{0.33}(\text{Al}, \text{Mg})_2 \text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	71.3.1a2 2:1粘土の6員環フィロシリケートシート	頂点がアルミニナシートを向いた、2枚の配向性 SiO_4 八面体シート間に挟まれたアルミニナ八面体シート	斜方晶系	塊状、非常に細かい粒状	あり	あり	あり
パリゴルスカイト	$(\text{Mg}, \text{Al})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_4\text{H}_2\text{O}$	74.3.1b.1 結合されたストライプ状部を持ち、変調層を持つフィロシリケート	長手方向の端部で酸素を介して二重鎖結合したシリカ四面体；連続鎖の四面体の頂点が反対方向を向いている	斜方晶系	木洩り状、細長い、長さ数ミクロンの束状、60～100 Å幅	なし	なし	なし
セピオライト	$\text{Mg}_4\text{Si}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	74.3.1b.1 結合されたストライプ状部を持ち、変調層を持つフィロシリケート	3つのピロキセン鎖が結合し、2つの角閃石鎖を形成している以外は、パリゴルスカイトと同じ	斜方晶系	塊状、細かい繊維。パリゴルスカイトより短く、より厚い	あり	なし	なし

表2－好みやすい実施態様の粘土およびスマクタイト粘土の特性

本発明にかかるモノモーダルポリマーフォームは、気泡平均サイズ、気泡密度、気泡サイズ分布、気泡壁厚、開／閉気泡比および気泡形状といったパラメーターを含む特定の気泡形態を示す。これらの気泡形態パラメーターの中で、気泡平均サイズおよび気泡壁強度が、これらのフォームの物理的特性を主に決定する鍵となるパラメーターである。図1は、0.6重量%における、従来の添加剤、すなわちタルクで核形成した、一般的なXPSフォームの、倍率200倍における走査電子顕微鏡(SEM)イメージである。図2は、0.2重量%における、好ましい実施態様の粘土、すなわちセピオライトで核形成した、XPSフォームの、倍率400倍における走査電子顕微鏡(SEM)イメージである。これらの顕微鏡図の比較から、好ましい粘土核形成剤を用いて形成した気泡の構造や物理的側面の全体的な外観は、従来のタルクを用いて形成した気泡の構造や外観と少なくとも同等であったが、上記セピオライトを用いた場合、フォームはより小さいサイズの直径の気泡を有することが分かる。図3(タルク)および図4(セピオライト)の気泡サイズ分布のプロットを比較すると、気泡サイズにおけるこの差は明らかである。図3および4の両方においてX軸は、最大断面における上記気泡の直径の測定(ミクロン単位)である。Y軸は、各サイズ内の気泡の数の割合である。図3は、約120ミクロンを中心とする分布曲線を示す、図1のタルクフォームの気泡サイズ分布のプロットである。図4は、約40ミクロンを中心とする分布曲線を示す、図2のセピオライトフォームの気泡サイズ分布のプロットである。この比較から、図2の上記セピオライトフォームは、気泡サイズ直径の範囲がより小さいことが明らかである。

10

20

30

【0043】

マルチモーダル気泡サイズ分布(すなわち、気泡の全数の割合対気泡サイズのプロットにおいて、2以上のピークが示される)のフォームは、より大きな強靭性などの性能上の利点を提供するため、時々提案されていた。本発明において利用されている科学技術は、増強作用、平均気泡サイズの低減の観点からの気泡構造の改善、より均質な気泡構造の生成、および、重力方向における異方性の増加を生じさせるためのセピオライト型粘土の導入を通じた、モノモーダルフォームにおけるより良い性能を達成した点で異なる。いかなる特定の理論にも拘束されないが、上記セピオライト型粘土が上記フォームのポリマー気泡壁中に分散され、上記モノモーダルフォームに構造的な支持および増強された品質を附加するため、上記増強作用が実現されると考えられる。

【0044】

本発明の他の態様において、セピオライト型粒子および関連する押出プロセスが、気泡サイズや、特に気泡壁の機械的特性の制御に用いられる。従来のポリマーフォームは、一般に、100から300ミクロンの範囲の平均気泡サイズを示す。好ましい態様の粘土粒子、および本発明の他の特徴を用いることによって、数十ミクロンから数百ミクロン、例えば、約10ミクロンから約400ミクロンの範囲の平均気泡サイズを有するポリマーフォーム構造を作ることができる。

40

【0045】

本発明にかかるポリマーフォームの製造に用いられるセピオライト型グループの粘土は、好ましくは、ポリマー母材中に、ポリマーの約0.01重量%から約40重量%、より好ましくは約0.01重量%から約5.0重量%、さらに好ましくは約0.10重量%から約2.0重量%の濃度において含まれる。これらの量は、ここでは粘土粒子の「有効量」という。

50

【0046】

ホルマイトとしても知られる先に述べた粘土鉱物に加え、本発明においては、ネコイト、オケナイト、ゾノトライド、ファージャサイト、およびヒレブランダイドなどの纖維状カルシウムシリケートをベースとしたウォラストナイトを併用してもよい。本発明において有用であるホルマイトは、表面に多数の活性ヒドロキシ基を有する纖維状粘土鉱物の一般名であって、一般的に、「マウンテンレザー」、「マウンテンコルク」、「マウンテンウッド」などと呼ばれており、これらにはセピオライトやバリゴルスカイトが含まれる。

【0047】

50

当然のことながら、上記好適な粘土に加えて、または、上記好適な粘土と組み合わせて、層状タルク鉱物が含有されてもよく、このような実施形態は、本発明の範疇であると見なされる。

【0048】

気泡サイズ制御剤の形状は、典型的には、ニードル状粘土粒子である。好ましい実施様の粘土核形成剤は、他の公知の核形成剤と組み合わせて使用することもでき、例えば、タルク、ゼオライトなどの多孔性鉱物、ウォラストナイト、珪藻土、モレキュラーシーブ材、あるいはこれらの組合せが挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらの他の公知の核形成剤は、ここでは「二次核形成剤」という。

【0049】

ポリマー

モノモーダルポリマー複合体フォームの形成には、いずれの適當な熱可塑性または熱硬化性ポリマーを用いてもよい。熱可塑性ポリマーが用いられる場合は、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチルビニルアセテート(EVA)、マレイン酸無水物グラフトポリマー、ポリエチレンテレフタレート、ポリ(メタクリル酸メチル)(PMMA)、ポリアミド、ポリエステル、ポリカーボネート、スチレン-ブタジエンコポリマー、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン、スチレン-アクリロニトリル、スチレンプロックコポリマー、エチレン-メチルアクリレートコポリマー、ポリアクリロニトリル、ポリウレタン、ポリ塩化ビニル、ポリビニルアルコール、メラミン-ホルムアルデヒド、尿素-ホルムアルデヒド、ポリメチレン尿素、天然ゴム、合成ゴム、エラストマー、生分解性ポリマー、およびこれらの混合物からなる群より選ばれるポリマーであることが好ましい。ポリスチレンが特に好ましい。熱硬化性ポリマーを用いる場合、上記熱硬化性ポリマーは、不飽和ポリエステル、ポリウレタン、アミノ樹脂、アルキッド樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、イソシアネート樹脂、イソシアヌレート樹脂、ポリシロキサン樹脂およびこれらの混合物からなる群より選ばれることが好ましい。しかし、当然のことながら、ほぼすべての熱可塑性、または、熱硬化性ポリマー、または、それらの組合せを使用することができる。

【0050】

生分解性フォームは、例えば、絶縁体、緩衝材、耐荷重材、食品包装、または生医学といった多くの分野での応用が見出される。生分解は、例えば、XPSフォームのような従来のフォームによって生じる環境汚染への影響を減らすことのできる代替方法である考えられる。生分解性フォームは、生物ポリマーをベースとした材料を使用して製造することができる。これらの生物ポリマー-ベース材料は、デンプンなどのポリマー、ポリ(3-ヒドロキシブチレート)(PHB)などのポリヒドロキシアルカノエート、ポリエチレンアジペート、ポリ(乳酸)(PLA)およびポリカプロラクトン(PCL)を含む。これらの材料は、污水や土壤、海中といったバクテリアが活性な生物学的活性環境において、従来のフォームの生分解速度の迅速化が期待される。それらの生分解性から、PHBおよびそのコポリマーは、制御された薬剤の放出と共に、縫合、人工皮膚などの生医学的分野への応用に関して注目を浴びている。本発明は、ポリマー複合体フォームにおける1以上の生分解性ポリマーの使用を含んでいる。

【0051】

上記ポリマーフォームに熱可塑性ポリマーが加えられる場合、核形成剤として用いられるセピオライト型粘土は、乾燥していても、または、水で予湿していても、どちらでもよい。加えて、上記モノモーダルポリマーフォームの形成に用いられる任意の一つ以上の発泡剤は、実質的に水を含まないべきである。つまり、上記発泡剤は、意図的に添加された水をほとんど含まない。

【0052】

上記ポリマーフォームが実質的に熱可塑性ポリマーを含まない、または、上記ポリマーフォームから熱可塑性ポリマーが除外されている場合、核形成剤として用いられるセピオライト型粘土は、乾燥していても、または、水で予湿していても、どちらでもよい。こ

10

20

30

40

50

の状況では、必須ではないが、水を発泡剤として用いることができる。水が発泡剤として用いられる場合、他の発泡剤と組み合わせられてもよい。

【0053】

粘土および難燃剤

本発明の核形成剤は、難燃性添加剤と併用する際に、特に有利に用いることができる。これらの添加剤は、ポリマー組成物中へと添加されるものの、セピオライト型粘土の従来の表面変性には用いられない。難燃性添加剤の例としては、例えば、テトラブロモビスフェノールA(TBBPA)およびその誘導体、デカブロモジフェニルエーテル(DBDP-E)、ヘキサブロモシクロデカン(HBCD)、塩化物パラフイン、およびリン酸ハロゲン化物などの芳香族、脂肪族および脂環式族のハロゲン化難燃剤を含む。ハロゲン化ポリマー添加剤も使用することができる。10

【0054】

本発明の核形成剤は、また、トリヒドロキシアルミニウムまたは水酸化マグネシウム、ホウ酸またはホウ酸ナトリウムのようなホウ素化合物、ホウ酸亜鉛、スズ酸亜鉛やヒドロキシスズ酸亜鉛のような亜鉛化合物、およびそれらの組み合わせといったハロゲンを含まない難燃性添加剤とともに、有利に使用することができる。

【0055】

ハロゲン化化合物、ハロゲンを含まない化合物とともに、あるいはそれ自身単独で用いることのできる他の難燃性添加剤としては、一またはそれ以上のリン原子を有する任意の有機化合物であってもよいリン化合物族であって、これに限定されるものではないが、式 $(RO)_3PO$ のホスフェートであって、各Rは、置換または非置換、飽和または不飽和、分岐または直鎖の脂肪部、あるいは、置換または非置換の芳香族部から独立して選ばれるものを含む。適当なホスフェートとしては、これに限定されるものではないが、トリフェニルホスフェート(TPP)、トリブチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリメチルホスフェート、トリプロピルホスフェート、トリオクチルホスフェート、ジフェニルクレシルホスフェート、ジフェニルメチルホスフェート、トリス(2-エチルヘキシル)ホスフェート、イソデシルジフェニルホスフェート、イソオクチルジフェニルホスフェート、ビスフェニルジフェニルホスフェート、トリキシリルホスフェート、トリイソプロピルフェニルホスフェート、およびそれらの組み合わせが挙げられる。さらなる適当なリン化合物の例としては、赤リン、ポリリン酸アンモニウム、およびホスフェートエステルが挙げられる。本発明に用いるための他の適当なリン化合物は、式 $(RO)_3P$ のホスファイト、式 $(RO)_2RPO$ のホスホネート、式 $(RO)R_2PO$ のホスフィネート、式 R_3PO のホスフィンオキサイド、式 R_3P のホスフィン、式 R_4PX のホスホニウム塩、であり、それぞれのRは独立して、置換または非置換、飽和または不飽和、分岐または直鎖の脂肪部、あるいは置換または非置換の芳香族部から選ばれ、Xは、塩化物イオン、臭化物イオンのような適当なカウンターイオンであるものが含まれる。有機リン化合物、および、オリゴまたは多硫化共力剤の混合物をベースとするものなど、リン-硫黄の組合せも用いることができる。これらのいずれの化合物も組み合わせて用いることができる。これらの化合物は、最終的なニーズやポリマー母材に応じて、異なる種類の置換基を有していてもよく、飽和または不飽和、分岐または直鎖の脂肪部、あるいは、置換または非置換の芳香族部であってもよい。先に記載したリン化合物のうち、ホスフェートが好ましく、TPPおよびTCPが特に好ましい。203040

【0056】

リン化合物はポリマーフォーム中、好ましくはステレンポリマーフォーム中に、ステレンポリマー100%に対して約0.1重量%から約20.0重量%、好ましくは約0.5重量%から約10.0重量%、より好ましくは約1.0重量%から約5.0%重量の量において存在する。

【0057】

さらに、メラミン、メラミンシアヌレート、および他のメラミン塩といった各種の窒素ベース難燃剤を使用することもできる。50

【0058】

難燃組成中に好ましい粘土を用いることで、高いレベルの耐火性を維持しつつ難燃性添加剤の使用量を減らすことが可能となる。低いレベルの難燃剤（低Br含量）を用いるため、本発明のフォームは構造品質および/または表皮品質に劣ることはない。さらに、このような難燃性組成物の使用によって、低いフォーム密度のフォームを製造することができ、このため、かなりのコストを削減することができる。

【0059】

特に好ましいハロゲン化難燃性添加剤は、臭素化難燃性添加剤であり、トリス（トリブロモネオペンチル）ホスフェート、テトラブロモビスフェノールA（2、3-ジブロモブロピルエーテル）、およびヘキサブロモシクロドデカン（HBCD）が挙げられるが、これらに限定されない。

10

【0060】

臭素化物/セピオライトの組み合わせは、しばしば、特にセピオライト型粘土が水で予湿されている場合に、低い濃度で有効である。上記臭素化物/セピオライト、および、上記臭化物/予湿されたセピオライトの組み合わせは、押出ポリマーフォーム中の臭素の重量をベースとして、非セピオライト型粘土との組み合わせにおいて用いられる臭素化物添加剤よりも効果的である。

20

【0061】

臭素化化合物とセピオライト核形成剤の組み合わせは、可燃性のポリマーに対して、各種の標準試験で示されるような優れた難燃特性を与える。以下のいずれか1以上の評価に合致した場合、可燃性有機組成物に対して難燃特性が付与されたものと見なされる：(1) ISO 4589またはASTM D 2863により定義される限界酸素指数（LOI）が、難燃剤を含まない他の同様の組成物に対して、少なくとも0.5単位向上している；(2) 例えば、DIN 4102パート1、NF-P 92/501/4/5、SIA 183、およびEN ISO 11925-2等の一般的な燃焼試験によって定義される、火炎高さ、火炎消失時間、および/または燃焼液滴の生成の減少をともなった「合格」評価。これらの基準を達成するために用いられた難燃剤の量は、「有効量」であると考えられる。

20

【0062】

粘土および発泡剤

30

いかなる特定の理論にも拘束されないが、上述した核形成剤は、それらに特有の表面積および多孔性を、ここに記載される上記発泡剤のための吸着部位として用いていると考えられる。吸着された発泡剤は、多孔性核形成剤によって樹脂中に運ばれ、それにより、上記ポリマー樹脂母材におけるそれらの混和性または溶解性が改善されると考えられる。

【0063】

超臨界二酸化炭素は、従来の発泡剤と比べ、超臨界状態において示されるいくつかの利点から、しばしば発泡剤として用いられている。その超臨界状態、二酸化炭素の温度が31、圧力が73.8 barまたは1074 psiにおいて、CO₂はポリマー融解物の粘度および表面張力を低下させ、これにより多くのポリマー加工工程を促進する。また、二酸化炭素は低コストであり、不燃性で、環境にやさしく、化学的に無害である。

40

【0064】

発泡剤としてのCO₂の使用における重要な問題は、ほとんどのポリマー融解物に対するCO₂の低い溶解度である。例えば、ポリスチレン中へのCO₂の溶解度は、150および圧力10 MPaにおいて約3.5%しかない。しかし、必要な気泡成長を達成するには、5%から6%の溶解度が要求される。

【0065】

以前の研究では、セピオライトを110で熱処理した後の吸着等温線が分析されている。何人かの当業者は、セピオライトの表面積の変化を分析し、110において、吸着容積測定による表面積が340 m²/gであり、CO₂、N₂またはNH₃といった分子がチャンネル内部に浸透できることを見出している。他の当業者は、フィラー-ポリマー

50

界面での気体の蓄積のため、充填されたポリマーによってより多くのCO₂が吸着されていることを見出し、これによって、より多くの核形成部が形成される。本発明者は、発泡されるべきポリマー母体中へのCO₂の拡散または分散するのを促進するため、この特性が重要な意味合いを持つことを検証した。セピオライトの存在は、タルクと比較した場合に、CO₂吸收の増加を生じさせ、この作用はCO₂のより低いフォーム密度、および、より高い発泡性に反映される。

【0066】

好みの態様のフォームは、通常、以下から選ばれる1以上の発泡剤も含んでいる：1) 例え、メタン、エタノール、エタン、プロパンなどの1~9個の炭素原子を有する脂肪族炭化水素、および、フルオロカーボン、クロロカーボンおよびフルオロクロロカーボンなどの、全部または一部がハロゲン化された、1~4個の炭素原子を有する脂肪族炭化水素などの有機発泡剤；2) 二酸化炭素および/または窒素などの無機発泡剤であり、上記ポリマーフォームが実質的に熱可塑性ポリマーを含まない場合、水を発泡剤として用いることができる；3) アゾジカルボンアミド、クエン酸、重炭酸ナトリウム、または当業者に公知の他のタイプなどの化学発泡剤；および、1)、2)および/または3)の任意の組み合わせ。これらの発泡剤は、本主題のフォームのモノモーダル気泡構造を維持する。

10

【0067】

粘度および他の添加剤

本発明の核形成剤に加えて、任意で、他の添加剤を任意でポリマー組成物中に加えることができる。典型的な添加剤として、グリセリルモノステアレートのようなエージング改質剤、潤滑剤、顔料および着色剤、熱安定化剤、酸化防止剤、ここに記載されたもの以外の他の難燃剤、紫外線安定化剤、カップリング剤、充填剤、脱酸剤、防腐剤、可塑剤、衝撃改質剤、鎖延長剤、炭素-炭素(C-C)開始剤およびパーオキサイド、離型潤滑剤、帯電防止剤、殺生物剤、発泡剤などがある。核形成剤と組み合わせて用いることのできる他の添加剤としては、発泡シートの赤外反射特性および絶縁性を改善することのできるグラファイトおよびグラフェンがある。

20

【0068】

本発明の核形成剤と組み合わせて用いることのできる他の添加剤として、スルホン酸アルカンを含む、スルホン酸アルキル類などの親水化剤があり、通常、発泡トレイ、ランチパックス(蝶番で連結された)、インスタンントヌードル容器、クラムシェル、ボウルといった食品包装用途において用いられている。

30

【0069】

その他の態様

セピオライト型粘土は、ナノメートル域のチャンネルを飽和させるために、予め、かつ、意図的に水で予湿されていてもよい。「予湿」は、ナノメートル域のチャンネルを飽和するために、キャリアまたはポリマー母材へそれらを添加する前に、乾燥したセピオライト型粘土が水と混合されることを意味する。上記予湿された粘土は、難燃剤系との相乗効果を提供するが、モノモーダルポリマーフォームも生成する。図5に、約40%の水を包含する予湿セピオライトの熱重量分析(TGA)プロットを示す。セピオライトは、商標名PANSILとして、Tolsa、SAより入手した。驚くべきことに、予湿セピオライトの濃縮物が、エチレンビニルアセテート(EVA)キャリアで形成され得ることが明らかとなった。このポリマーはセピオライトをカプセル化しており、図6に示すように、高温になるまで水を保持することができる。このEVA/予湿されたセピオライトの組み合わせは、TGAで測定されたとおり、優れた熱安定性を示す。この組み合わせでは、200℃を大幅に上回る温度、典型的には約250℃までの温度で、1%の重量損失を示した。この温度は、通常、フォーム、押出パート、成型パート等、可燃性ポリマーが製品への溶融・加工工程される温度よりも高い。

40

【0070】

本発明により製造されたポリマーフォームの実施態様の一例は、約10から約500K

50

g / m^3 の密度を示すものの、より好ましくは密度が約 20 から約 60 $\text{K g} / \text{m}^3$ である。本発明により製造されたポリマーフォームは、閉鎖型気泡および開放型気泡のいずれの構造を示していてもよい。

【0071】

方法

また、本発明は、ポリマー複合体フォームを形成するプロセスを提供する。好ましいプロセスは、ポリマー融解物／母材を形成するために、ポリマーを適切な範囲の温度に加熱する工程を含む。このプロセスは、また、有効量の粘土粒子を上記ポリマー融解物中へと加える工程を含む。このプロセスは、さらに、高圧下のポリマー母材中に少なくとも一つの発泡剤を加える工程を含む。このプロセスは、難燃剤や着色剤等の他の任意の添加剤をポリマー母材中に加える工程を追加的に含む。このプロセスは、さらに、混合物を押出成形および加工して所望の気泡の形態を形成し、これによってモノモーダルポリマー複合体フォームを製造する工程を含む。粒子は、ここに記載されるようにセピオライト型粘土である。

【0072】

ポリマー混合物または融解物中への粘土粒子の添加および分散は、様々な異なる技術によってなされ得る。セピオライトのような好ましい核形成剤をポリマー母材中へと分散するために、通常、流動性混合物または任意のポリマー融解物にせん断力を与えるために用いることができる任意の方法を用いてもよい。このせん断作用は、任意の適當な方法、例えば、機械的手段、熱衝撃、圧力変化、または、超音波技術によって与えることができる。融解物のせん断処理に利用できる方法は、当分野において公知である。特に有用な工程においては、スターラー、バンパリー型ミキサー、プラベンドー型ミキサー、長時間連続型ミキサーおよびエクストルーダといった機械的手段を用い、融解物の一部が混合物の他の部分を通過流動する機械的方法によって、流動性のポリマー混合物がせん断される。

【0073】

本発明の他の応用は、押出技術を通じた、膨張ポリスチレン(EP(S))ためのマイクロビーズの製造である。この場合セピオライト型粘土は、上記ポリマー融解物(通常はマスターbatchとして)中に分散される。上記発泡剤は、液体状、かつ、高圧において上記ポリマー母材中に注入され、溶かされる。上記分散、溶解および冷却段階は、占有デザインの固定された(static)混合装置において全てが行われ、冷却された高粘性混合物は、その後、水中ペレット化システムにおいてペレット化された。

【0074】

本発明の実施態様の一例は、気泡サイズの中央値が、タルクを用いて得られた気泡サイズの中央値よりも実質的に小さい、硬質モノモーダルポリマーフォームの製造方法を提供する。この硬質ポリマーフォームは、有効量の好ましい態様のセピオライト型粘土核形成剤を、その中へと加えることで製造される。疎水性タルクのような従来の無機核形成剤を用いて得られた従来のフォームは、気泡サイズの中央値が 100 ミクロンを超える傾向にあった。本実施形態によって製造された硬質モノモーダルフォームは、圧縮強さが約 30 % 改善されている。

【0075】

本発明の実施態様の他の一例は、従来の親水性タルクを用いて得られたフォームと比較して、圧縮強さの初期値が高い硬質モノモーダルフォームを製造する方法を提供する。

【0076】

さらに本発明の他の実施態様の例においては、モノモーダル発泡気泡材料における、壁にわたる機械的特性が改善される。

【0077】

ここで述べられているように、いかなる特定の理論にも拘束されないが、上記セピオライト型粘土が上記フォームのポリマー気泡壁中に分散され、上記モノモーダルフォームに構造的な支持および増強された品質を付加するため、上記フォームの圧縮強度および機械的特性における改善が実現されると考えられる。

【0078】

マスター バッチ

さらなる態様において本発明は、濃縮組成物としても知られる、高濃度のマスター バッチに関し、このマスター バッチは、乾燥した、または、水で予湿されたかのいずれかのセピオライト型粘土と、キャリアと、任意でその他の添加剤とを含む。ここでさらに述べられているように上記マスター バッチ濃縮組成物は、発泡されるべきポリマー母材と混合される。また、本発明は、これらの薬剤を組み合わせ、上記ポリマー組成物を混合、あるいは、押し出すことによって、このようなマスター バッチ組成物を製造するプロセスに関する。「キャリア」は、通常、熱可塑性または熱硬化性ポリマーを含むと理解されるが、本発明はこれに限定されるものではなく、発泡されるべきポリマー母材における上記セピオライト型粘土の適切な分散を提供する任意の媒体を用いることについて、さらに熟慮する。

【0079】

本発明に有用なマスター バッチの典型的な熱可塑性組成は、約5重量%から約70重量%の、熱可塑性ポリマー キャリア中に分散されたセピオライト型粘土を含んでいる。さらに、このマスター バッチは、従来の気泡調整剤や、その他の、二次核形成剤、発泡剤、染料、顔料、潤滑剤、難燃剤、帯電防止剤、殺生物剤、エージング改質剤、熱安定化剤、酸化防止剤、紫外線安定化剤、カップリング剤、充填剤、脱酸剤、防腐剤、可塑剤、衝撃改質剤、鎖延長剤、炭素-炭素(C-C)開始剤およびパーオキサイド、グラファイト、グラフェン、親水化剤、およびこれらの組み合わせといった添加剤を含んでいてもよい。

【0080】

熱可塑性キャリアの好ましい説明例としては、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチルビニルアセテート(EVA)、マレイン酸無水物グラフトポリマー、ポリエチレンテレフタート、ポリ(メチルメタクリレート)(PMMA)、ポリアミド、熱可塑性ポリエステル、ポリカーボネート、スチレン-ブタジエンコポリマー、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン、スチレン-アクリロニトリル、スチレンブロックコポリマー、エチレン-メチルアクリレートコポリマー、ポリアクリロニトリル、ポリウレタン、ポリ塩化ビニル、ポリビニルアルコール、天然ゴム、合成ゴム、エラストマー、生分解性ポリマー、およびこれらの混合物があるが、これらに限定されない。一端形成されると、上記熱可塑性マスター バッチ濃縮物(上記キャリアポリマー、上記セピオライト型粘土、および、他の添加剤を含有する)は、発泡されるべきポリマー母材中に混合される。一つ以上の発泡剤が上記ポリマー母材中に導入され、加工されてモノモーダルポリマーフォームが形成される。発泡されるべきポリマー母材と、マスター バッチの熱可塑性キャリアポリマーは、同一であってもよく、異なっていてもよい。

【0081】

熱硬化性ポリマーを発泡する場合、本発明は、セピオライト型粘土と、液体キャリアと、任意で、ここで説明されている他の添加剤とを含有する、高濃度ペースト組成物を製造する方法に関する。上記液体キャリアは、熱硬化性ポリマーであることが好ましい。上記熱硬化性ポリマーは、好ましくは、不飽和ポリエステル、ポリオール、ポリウレタン、アミノ樹脂、アルキッド樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、イソシアネート樹脂、イソシアヌレート樹脂、ポリシロキサン樹脂、および、これらの混合物からなる群より選択される。

【0082】

本発明に有用な熱硬化性ペーストの典型的な組成には、約5重量%から約70重量%の、熱硬化性ポリマー キャリア中に分散されたセピオライト型粘土が含まれる。さらに、ペーストは、従来の気泡調整剤や、その他の、二次核形成剤、発泡剤、染料、顔料、潤滑剤、難燃剤、帯電防止剤、殺生物剤、エージング改質剤、熱安定化剤、酸化防止剤、紫外線安定化剤、カップリング剤、充填剤、脱酸剤、防腐剤、可塑剤、衝撃改質剤、鎖延長剤、炭素-炭素(C-C)開始剤およびパーオキサイド、グラファイト、グラフェン、親水化剤といった添加剤を含んでいてもよい。

10

20

30

40

50

【 0 0 8 3 】

上記濃縮組成物または発泡されるべき上記ポリマー母材中に熱可塑性ポリマーが加えられる場合、上記モノモーダルポリマーフォームの形成に用いられる任意の一つ以上の発泡剤は、実質的に水を含んでいないべきである。つまり、上記発泡剤は、意図的に添加された水をほとんど含まない。

【 0 0 8 4 】

上記濃縮組成物または発泡されるべき上記ポリマー母材が実質的に熱可塑性ポリマーを含まない場合、必須ではないが、水を発泡剤として用いることができる。水が発泡剤として用いられる場合、他の発泡剤と組み合わせられてもよい。

【 0 0 8 5 】

本主題のマスターバッチの使用は、フォームの形成に多くの利点を与える。このマスターバッチは、発泡されるべきポリマー母材との混合を容易にし、これにより従来の分配機器を用いた直接添加が可能となる。上記添加剤および発泡剤は、ポリマーキャリア中に非常に均一に分散、分布しており、得られるフォームにおける高度に均一化された気泡構造に反映される。

10

【 0 0 8 6 】

マスターバッチの調製は、従来の混合装置、例えば、エクストルーダを用いてポリマーキャリアの融解物中で配合成分を均一混合し、および、例えば、押出材料をホットダイフレースカッティングによって上記混合物のサイズを小さくし、その後冷却することにより行われることが望ましい。

20

【 0 0 8 7 】

マスターバッチを製造するための各種プロセスは公知であり、以下のプロセスがマスターバッチの製造において標準的である：a) 適当なキャリアを添加剤と混合する工程； b) マスターバッチの押出、混練、およびそれに続く細粒化工程；または c) 押出およびそれに続く、上記マスターバッチ濃縮物の微細噴霧、熱切断、またはストランドペレット化。

【 0 0 8 8 】

その性能が高いせん断、衝撃および／またはキャビテーション力に基づいている装置を用いて、上記発泡されるべきポリマー母材中への上記濃縮組成物の分散を行うことができる。バッチまたは連続式の様々なタイプの分散装置を用いることができ、衝撃、ボール、ペブル、サンド、ビーズ、ローラー、またはコロイドミル；磨碎機、ターボミキサー、高速ディスク分散機が挙げられるが、これらに限定されない。

30

【 0 0 8 9 】

一端形成されると、上記濃縮組成物（上記液体キャリア、上記セピオライト型粘土、および、その他の添加剤を含有する）は、発泡されるべきポリマー母材中に混合される。上記熱硬化性ペースト組成物中に既に導入されていなければ、一つ以上の発泡剤が上記ポリマー母材中に導入され、加工されてモノモーダルポリマーフォームが形成される。上記発泡されるべきポリマー母材と、マスターバッチペースト組成物の上記キャリアポリマーは、同一であってもよく、異なっていてもよい。

40

【 0 0 9 0 】

その他のさらなる実施態様において、マスターバッチは着色されたマスターバッチであってもよく、一またはそれ以上の顔料あるいは顔料の組み合わせを含んでいてもよい。

【 0 0 9 1 】

これらの顔料の限定されない例として、表 3 に列記された無機顔料および表 4 に列記された有機（または生物由来）顔料が挙げられるが、これらに限定されない。

【 0 0 9 2 】

【表3】

青色顔料	ウルトラマリン: 硫黄含有ケイ酸ナトリウムの天然顔料複合体($\text{Na}_{8-10}\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{S}_{2-4}$) コバルトブルー: アルミニ酸コバルト(II)、 CoAl_2O_4
緑色顔料	カドミウムグリーン: クロムイエロー(CdS)とヴィリジアン(Cr_2O_3)の混合物からなる明るい 緑色の顔料 クロムグリーン: (Cr_2O_3)
黄色顔料	カドミウムイエロー: 硫化カドミウム(CdS) クロムイエロー: クロム酸鉛(II)の天然顔料(PbCrO_4) イエローオークル: 酸化鉄水和物の天然粘土($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) チタンイエロー: 金属酸化物の混合物 バナジウム酸ビスマス: BiVO_4 (PY184)
オレンジ顔料	カドミウムオレンジ: カドミウムレッドとカドミウムイエローの中間体: 硫セレン化カドミウム クロムオレンジ: クロム酸鉛(II)と酸化鉛(II)からなる天然顔料混合物($\text{PbCrO}_4 + \text{PbO}$)
赤色顔料	カドミウムレッド: セレン化カドミウム(CdSe) オキサイドレッド: Fe_2O_3 無水物 赤鉛: 四酸化鉛、 Pb_3O_4
茶色顔料	茶酸化鉄 Zn/Fe 混合金属酸化物: PBr31
黒色顔料	炭素顔料: カーボンブラック、アイボリーブラック、バインブラック、ランプブラック 鉄顔料: Fe_3O_4 、C. I. ピグメントブラック11(C. I. No. 77499) 混合金属酸化物
白色顔料	アンチモンホワイト: Sb_2O_3 硫酸バリウム 鉛白: $\text{Pb}(\text{CO}_3)_2 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ チタンホワイト: 酸化チタン(IV) TiO_2 亜鉛白: 酸化亜鉛(ZnO)

表3-無機顔料

10

20

30

【0093】

【表4】

生物	アリザリン(合成)、アルザリングクリムソン(合成)、藤黄、コチニールレッド、ローズマダー、インディゴ、インディアンイエロー、チリアンパープル
非生物有機	キナクリドン、フタログリーン、フタロブルー、ナフトールレッド(PR170)、ジアリライド、ジケトピロロピロール(PR254)、レーキ顔料、イソインドリノン、アゾ顔料

表4-有機顔料および生物顔料

40

ここに記載されるように、好ましい実施態様の着色マスターbatchは、通常、約5重量%から約40重量%の1以上の着色顔料および/またはそのような製剤を含んでいる。

【0095】

発泡されるべき融解処理可能ポリマー母材中へのマスターbatchの添加は、当分野において公知の任意の手段を用いて達成することができる。マスターbatchそれ自身の調製と同様の方法を使用することも可能である。当然のことながら、マスターbatchのキャリアポリマーは、上記発泡されるべき融解処理可能なポリマー母材と同一であっても、異なっていてもよい。マスターbatch組成物は、batchまたは連続プロセスを経て、導入および処理されてもよい。一つの実施例において、マスターbatchは、融解処理可能なポリマー母材に導入され、ゴム-複合ミル、シンプルなニーダー、あるいはバンパリーまたは他の

50

内部ミキサー、または混合エクストルーダによって処理されてもよい。あるいは、マスター・バッチは、適当な装置によって、エクストルーダのフィード部位へと計量されてもよい。例えば、高速ミキサー、1軸スクリューエクストルーダ、2軸スクリューエクストルーダ、バスニーダー、プラネタリーロールエクストルーダ、開放型二重トラフニーダー、または高速スターラーによる連続プロレスを行うこともできる。連続プロセスがより好ましい。

【0096】

用途および応用

本発明については、多くの産業分野における幅広い応用が見出されるであろう。ここに記載の一またはそれ以上の態様が、ほとんどすべての発泡ポリマー構造あるいは製品に用いられ得る。本発明の特に好ましい用途は、食品包装用途のような押出ポリスチレンモノモーダルフォーム(XPS)の製造である。例えば、押出ポリスチレンフォームは、典型的には、予め包装された肉、魚、鶏肉や果実または野菜のトレイの製造に用いられ、これらはしばしばバリア性および液体吸収特性を有している。当分野において理解されるように、これらのフォームは難燃性添加剤を含まない。しかし、このようなフォームは、液体吸収用途のためなどの親水性添加剤を含んでいてもよい。本発明の他の応用は、押出技術を通じた、膨張ポリスチレン(EPSS)のためのマイクロビーズの製造である。

10

【実施例】

【0097】

材料

20

イタリア、ミラノのPolimeri社から名称EDISTIR2982として入手可能な、MFI(200 / 5kg)が25g / 10分のポリスチレン樹脂を、押出成形によるセピオライト濃縮物の調製に用いた。

【0098】

スペイン、マドリッドのRepsol社から名称PA-540として入手可能な、エチレンビニルアセテートコポリマー(EVA)も、押出成形による、とあるセピオライト濃縮物の調製に用いた。

【0099】

ゴム変性スチレン-マレイン酸無水物コポリマー(SMA)は、カナダ、アルバータ州、カルガリーのNova Chemical社より、DYLARK 250を購入した。

30

【0100】

いくつかの臭素化された難燃性添加剤、特に、ミズーリ州セントルイスのICL Industrial ProductsよりFR-370として流通しているトリス(トリプロモネオペンチル)ホスフェート(CAS No.19186-97-1)、コネチカット州ミドルベリーのChemtura社よりPE-68として供給されているテトラブロモビスフェノールAビス(2、3-ジブロモプロピルエーテル)(CAS No.21850-44-2)、およびChemtura社よりCD-75Pとして供給されているヘキサブロモシクロドデカン(HBCD、CAS No.3194-55-6)が用いられた。

【0101】

好ましい実施態様のセピオライトは、スペイン、マドリッドのTolsa、S.A.社より商標PANSILとして入手でき、天然セピオライトに特別な微粒子化処理をして得られたものである。セピオライトの他の適切なグレードは、ネバダのIMVより、Sepiogelの商品名で供給される。セピオライト型粘土は、高純度のものが、修飾された、または未修飾の形態で、または、レオロジーグレードとしても入手可能である。レオロジーグレードのセピオライトは、セピオライトがポリマー融解物中に容易に分散するように、セピオライト纖維の破損を実質的に妨げる特別な微粒子化プロセスによって、天然セピオライトから得られ、高度の不規則性、好ましくは $300\text{m}^2/\text{g}$ を超える高い比表面積を有し、吸着のための活性中心の密度が高い、外側表面を有する。上述したレオロジーグレードのセピオライトの品質は、例えば、07932 ニュージャージー州、フローラ

40

50

ムパークのBASF社により製造、販売されている製品ATTAGELの範囲、および、フロリダ州クインシーのFlorida社のMIN-UL-GELの範囲などの、粒径40ミクロンより小さいレオロジーグレードのアタパルガイトにも帰する。EXP1と呼ばれるセピオライトの実験バージョンは、Toolsより供給されたものであり、ホスホニウム塩により有機的に変性したものも用いられた。

【0102】

タルク20M00Sは、コロラド州、デンバーのLuzenac社から購入した。ポリオール10.01は、ペンシルベニア州、ピッツバーグのBayerから購入した。TDI 80/20は、イタリア、ローマのEnichem Polimeriから購入した。Silicone BF2370、Tegoamin 33、および、第一スズオクテートの全ては、ドイツ、エッセンのEvonik Goldschmidtから購入した。
10

【0103】

実験室スケールでの製造

実験室でのポリマー／粘土複合体の発泡

CO_2 押出発泡のため、スクリュー径D = 30 mm、長さと径の比L / D = 30のDr. Collin单軸スクリューエクストルーダからなる装置を用いた。このエクストルーダは、高圧のガス注入のために改造されている。これはTeledyne Isco社の高精度シリング計測ポンプを用いてなされた。ガスとポリマー融解物との混合を促進するため、城郭状のチップ混合ゾーンを持つスクリューが使用された。0.5 mm径、長さ4 mmのノズルをもつキャピラリーダイが、高圧高速の液滴を生成するために特別に作成された。約1.4 kg/hの生産速度に相当する押出速度10 rpmで、多くの研究が行われている。発泡のために注入される CO_2 の容積は1.5 mL/分であった。得られた円筒状のプロファイルは限界酸素指数(LOI)の試験に適していた。
20

【0104】

工業スケールでの製造

ポリマー／粘土濃縮物の製造

Coperion ZSK40二軸スクリューエクストルーダが、分散されたセピオライトを20%含むポリマー／セピオライト濃縮物の調製に用いられた。いくつかの組成物は、マスターバッチのポリスチレン重量に対して10%のSMA(DYLAULK)を含有している。この押出装置は、ポリマー／難燃剤濃縮物の調製にも用いられた。
30

【0105】

これらのマスターバッチは、つづいてポリスチレンおよび発泡剤系と混合されるものであり、押出による、最終的なモノモーダル発泡複合体の製造のために、工業的製造業者によって用いられた。

【0106】

工業スケールのモノモーダル発泡ポリマー／粘土複合体の押出成形

好適な発泡体の押出成形による製造のための典型的な装置として、順番に、エクストルーダ、ミキサー、冷却器、ダイがある。一般にこの装置は、供給ゾーンは120から160に保持され、溶融ゾーンは150から190に保持され、計測ゾーンでは180から220に保持され、混合ゾーンでは180から200に保持される。難燃剤は、粉状または粒状であり、通常、スチレンポリマー濃縮物を含んでいる。すべての固体材料はエクストルーダ中に供給され、一方、液体材料は直接ミキサー中に注入することができる。難燃剤組成および他の添加剤は、所望の比率でスチレンポリマー樹脂とともに混合される。発泡剤は、その後、ミキサー中の昇圧された混合ポリマー融解中に加えられ、発泡性ゲルが形成される。発泡性ゲルの温度は、冷却ゾーンの温度を下げることで、適当な発泡温度(通常、約120)まで下げられた。上記発泡性ゲルはその後上記ダイを介してフォーム形成のための低圧領域へ輸送され、ダイの開口を必要とされる程度に調整しながら、実質的に平行な発泡板の間で気泡形成された。上記モノモーダルフォーム構造は、好ましくは閉-気泡であり、ASTM D-2856に基づく少なくとも約90%の
40

10

20

30

40

50

閉 - 気泡含有を有する。フォーム構造は、A S T M D - 1 6 2 2 に基づく 16 kg/m^3 から 80 kg/m^3 の密度を有することが好ましい。さらに上記フォームは、 0.05 mm から 2.4 mm の平均気泡サイズを有する。

【 0 1 0 7 】

分析方法

モノモーダル発泡性組成物の試料は、 $100 \times 10 \times 5 \text{ mm}$ の寸法でレーザーブレードでカットされ、液体窒素を満たした容器内に 30 秒間置かれた。これらの試料は、その後、手で断片化され、厚さ $5 \sim 7 \text{ nm}$ の金塗膜をスパッタリングした後、露出表面を顕微鏡により観察した。

【 0 1 0 8 】

上記気泡の形態は、J E O L J S M - 8 2 0 顕微鏡で、走査電子顕微鏡 (S E M) によって特徴づけられた。上記平均気泡サイズおよび上記気泡サイズ分布は、同じ試料の異なる顕微鏡写真における少なくとも 75 個の気泡から、画像処理ソフト「 I m a g e J 」を用いて得られた。このソフトは、C e l l M a t (スペイン、バリヤドリド大学凝縮系物理学部(Condensed Matter Physics Dept)) によって開発された。

【 0 1 0 9 】

熱分析 (T G A) は、M e t t l e r T o l e d o 社の T G A / S D T A 8 5 1 ° により行われた。約 10 mg の試料が、気体状窒素を毎分 50 mL/min の流れの下で、典型的には、室温 (通常 30°C) から 800°C の範囲の温度を、 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ の昇温速度の条件で分析された。試料の重量および温度は、加熱工程中、連続的にモニターされた。この方法により、試料の累積的重量損失が温度の関数として示されるグラフ表示が得られた。

【 0 1 1 0 】

限界酸素指数 (L O I) は、E N I S O 4 5 8 9 - 2 : 1 9 9 9 と同等である、U N E - E N I S O 4 5 8 9 - 2 : 2 0 0 1 に基づいて決定された。I S O 4 5 8 9 規格のこの部分は、窒素と混合し、特定の試験条件において垂直方向の少量の試料の難燃性を保持する、最小の酸素濃度を評価する試験方法を定めている。試料の条件は、 23 ± 2 および湿度 $50 \pm 5\%$ で、336 時間とした。用いられた方法は、寸法 $10 \times 100 \text{ mm}$ のタイプ II 試料の上表面へと点火することを意味している。

【 0 1 1 1 】

ユーロクラスシステムは、それらの燃焼挙動特性に基づいて、建築物を 7 つのクラスに分類する。ユーロクラス E は、一般に、許容可能な燃焼挙動を示す、すなわち、短い時間、小さな点火に抵抗し得る製品をカバーしている。D I E E 1 3 5 0 1 に基づいて行われた延焼性試験は、X P S フォームスラブのヨーロッパにおける工業基準である。

【 0 1 1 2 】

圧縮永久ひずみ (Compression Set) は、I S O 1 8 5 6 に従って、ポリウレタンフォームで、 70°C において測定された。

【 0 1 1 3 】

引裂き強度は、I S O 8 0 6 7 に従って、ポリウレタンフォームで測定された。

【 0 1 1 4 】

引張り強度、および、破断点伸びは、I S O 1 7 9 8 に従って、ポリウレタンフォームで測定された。

【 0 1 1 5 】

以下の実施例は、さらに本発明を説明するものであって、ここでクレームされる複合体組成物をどのようにして作成、評価するかについて、より具体的な開示および記載とともに、当業者に提供するものである。以下の例は、本発明者が発明とみなすものの範囲を制限することを意図しない。

【 0 1 1 6 】

実施例 1 ~ 1 0 では、工業スケールのプロセスを用いてモノモーダル X P S フォームから形成された各種試料について燃焼試験を行った。

10

20

30

40

50

【0117】

実施例1

ポリスチレン99部（すべての部は特に断りの無い限り重量部である）を、タルク60重量%を含むポリスチレン濃縮物1部と物理的に混合した。この混合物を、工業XPSプラントにより、HCFc、アルコール、CO₂の組み合わせを用いて、40mmの厚さのフォームとして押し出した。このシートは、ユーロクラスE等級に合格しなかった。同一の混合物を、実験室でCO₂を使用して円筒状発泡体プロファイルとして押し出したところ、LOI = 18.8%O₂であった。

【0118】

実施例2

ポリスチレン99部を、セピオライト20重量%を含むポリスチレン濃縮物1部と物理的に混合した。この混合物を、工業XPSプラントにより、HCFc、アルコール、CO₂の組み合わせを用いて、40mmの厚さのフォームとして押し出した。このシートは、ユーロクラスE等級に合格しなかった。同一の混合物を、実験室でCO₂を使用して円筒状発泡体プロファイルとして押し出したところ、LOI = 19.0%O₂であった。0.2重量%セピオライトは、0.6重量%タルクよりもLOIが少し高いことが確認された。

【0119】

実施例3

ポリスチレン96部を、タルク60重量%を含むポリスチレン濃縮物1部と、HBcD65%を含むポリスチレン濃縮物3部と物理的に混合した。この混合物は、臭素を1.46重量%含んでいる。この混合物を、工業XPSプラントにより、HCFc、アルコール、CO₂の組み合わせを用いて、40mmの厚さのフォームとして押し出した。このシートは、ユーロクラスE等級に合格した。同一の混合物を、実験室でCO₂を使用して円筒状発泡体プロファイルとして押し出したところ、LOI = 24.6%O₂であった。

【0120】

実施例4

ポリスチレン93部を、タルク60重量%を含むポリスチレン濃縮物1部と、FR-370を25重量%含むポリスチレン濃縮物6部と物理的に混合した。この混合物は、臭素を1.05重量%含んでいる。この混合物を、工業XPSプラントにより、HCFc、アルコール、CO₂の組み合わせを用いて、40mmの厚さのフォームとして押し出した。このシートは、ユーロクラスE等級に合格しなかった。同一の混合物を、実験室でCO₂を使用して円筒状発泡体プロファイルとして押し出したところ、LOI = 21.5%O₂であった。

【0121】

実施例5

ポリスチレン91.5部を、タルク60重量%を含むポリスチレン濃縮物1部と、PE-68を20重量%含むポリスチレン濃縮物7.5部と物理的に混合した。この混合物は、臭素を1.02重量%含んでいる。この混合物を、工業XPSプラントにより、HCFc、アルコール、CO₂の組み合わせを用いて、40mmの厚さのフォームとして押し出した。このシートは、ユーロクラスE等級に合格した。同一の混合物を、実験室でCO₂を使用して円筒状発泡体プロファイルとして押し出したところ、LOI = 22.8%O₂であった。実施例4と実施例5とを比較することで、同一の臭素含有量では、PE-68がFR-370よりも効果的であると結論づけられた。

【0122】

実施例6

ポリスチレン93.5部を、EXP1を20重量%含むポリスチレン/DYLAJK濃縮物0.5部と、FR-370を25重量%含むポリスチレン濃縮物6.0部とを物理的に混合した。この混合物は、臭素を1.05重量%含んでいる。この混合物を、工業XPSプラントにより、HCFc、アルコール、CO₂の組み合わせを用いて、40mmの厚

10

20

30

40

50

さのフォームとして押し出した。このシートは、ユーロクラスE等級に合格しなかった。同一の混合物を、実験室でCO₂を使用して円筒状発泡体プロファイルとして押し出したところ、LOI = 21.3%O₂であった。

【0123】

実施例7

ポリスチレン93.5部を、PANSIL20重量%を含むポリスチレン/DYLA
K濃縮物0.5部と、FR-370を25重量%含むポリスチレン濃縮物6.0部と物理的に混合した。この混合物は、臭素を1.46重量%含んでいる。この混合物を、工業XPSプラントにより、HCFC、アルコール、CO₂の組み合わせを用いて、40mmの厚さのフォームとして押し出した。このシートは、ユーロクラスE等級に合格した。同一の混合物を、実験室でCO₂を使用して円筒状発泡体プロファイルとして押し出したところ、LOI = 22.9%O₂であった。例6と例7とを比較することで、1.5重量%のFR-370と0.1重量%のセピオライトによりユーロクラスEに合格することがわかった。有機的に変性されたEXP1セピオライトを用いた場合、ユーロクラスに合格しなかった。LOIもセピオライトが有機的に変性されていない方が高かった。実施例4と実施例7とを比較することで、0.1重量%セピオライトの代わりに0.6重量%タルクを使用した場合、ユーロクラスに合格せず、LOIも低いものと結論づけられた。

10

【0124】

実施例8

ポリスチレン93.5部を、PANSIL20重量%を含むポリスチレン濃縮物0.5部と、FR-370を25重量%含むポリスチレン濃縮物6.0部と物理的に混合した。この混合物は、臭素を1.05重量%含んでいる。この混合物を、工業XPSプラントにより、HCFC、アルコール、CO₂の組み合わせを用いて、40mmの厚さのフォームとして押し出した。このシートは、ユーロクラスE等級に合格した。同一の混合物を、実験室でCO₂を使用して円筒状発泡体プロファイルとして押し出したところ、LOI = 21.9%O₂であった。実施例7と実施例8とを比較することで、1.5重量%のFR-370と0.1重量%のセピオライトによりユーロクラスEに合格することがわかった。セピオライト濃縮物がGPPSおよびDYLA
Kとの組み合わせで調製された場合、LOIが高かった。

20

【0125】

実施例9

ポリスチレン91.5部を、PANSIL20重量%を含むポリスチレン濃縮物0.5部と、タルク60重量%を含むポリスチレン濃縮物0.5部と、PE-68を20重量%含むポリスチレン濃縮物7.5部と物理的に混合した。この混合物は、臭素を1.02重量%含んでいる。この混合物を、工業XPSプラントにより、HCFC、アルコール、CO₂の組み合わせを用いて、40mmの厚さのフォームとして押し出した。このシートは、ユーロクラスE等級に合格した。同一の混合物を、実験室でCO₂を使用して円筒状発泡体プロファイルとして押し出したところ、LOI = 23.4%O₂であった。実施例5と実施例9とを比較することで、0.3重量%のタルクを0.1重量%のセピオライトに置き換えることで、より高いLOIが得られたと結論づけられた。

30

【0126】

実施例10

ポリスチレン91.5部を、PANSIL20重量%を含むポリスチレン濃縮物1部と、PE-68を20重量%含むポリスチレン濃縮物7.5部と物理的に混合した。この混合物は、臭素を1.02重量%含んでいる。この混合物を、工業XPSプラントにより、HCFC、アルコール、CO₂の組み合わせを用いて、40mmの厚さのフォームとして押し出した。このシートは、ユーロクラスE等級に合格した。同一の混合物を、実験室でCO₂を使用して円筒状発泡体プロファイルとして押し出したところ、LOI = 23.7%O₂であった。実施例5と実施例10とを比較することで、1.5重量%のPE-68と0.2重量%のセピオライトによりユーロクラスEに合格することがわかった。0.2

40

50

重量%セピオライトは0.6重量%タルクよりもLOIが高いことが確認された。

【0127】

表5に、工業スケールのXPSフォームスラブで行った燃焼試験の結果を示す。V/Vにおける%O₂の0.5%を超える相違は、難燃性特性の改善を実証するのに十分な意味がある。

【0128】

【表5】

実施例	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
GPPS EDISTIR 2982	99.0	99.0	96.0	93.0	91.5	93.5	93.5	93.5	91.5	91.5
GPPS中に65重量%のHBCD			3.0							
GPPS中に25重量%のFR-370				6.0		6.0	6.0	6.0		
GPPS中に20重量%のPE-68					7.5				7.5	7.5
GPPS/DYLARK中に20重量%のPANSIL							0.5			
GPPS/DYLARK中に20重量%のEXP-1						0.5				
GPPS中に60重量%のタルク	1.0		1.0	1.0	1.0				0.5	
GPPS中に20重量%のPANSIL		1.0						0.5	0.5	1.0
ユーロクラスE合否	否	否	合	否	合	否	合	合	合	合
最終製品中のBr重量%	—	—	1.46	1.05	1.02	1.05	1.05	1.05	1.02	1.02
LOI(%O ₂)	18.8	19.0	24.6	21.5	22.8	21.3	22.9	21.9	23.4	23.7

表5-実施例1~10の発泡XPS試料のまとめ

【0129】

実施例11~15においては、発泡試料の形成に予湿されたセピオライトが用いられた。予湿されたセピオライトを用いることの、LOI値への効果は明白である。

【0130】

実施例11

ポリスチレン97部を、HBCDを50%含むポリスチレン濃縮物3部と物理的に混合した。この混合物を、実験室でCO₂を使用して円筒状発泡体プロファイルとして押し出したところ、LOI = 22.8%O₂であった。

【0131】

実施例12

ポリスチレン97.5部を、PANSILを20%含むEVA濃縮物2.5部と物理的に混合した。この混合物を、実験室でCO₂を使用して円筒状発泡体プロファイルとして押し出したところ、LOI = 18.0%O₂であった。

【0132】

実施例13

ポリスチレン97.5部を、予湿されたPANSILを20%含むEVA濃縮物2.5部と物理的に混合した。この混合物を、実験室でCO₂を使用して円筒状発泡体プロファイルとして押し出したところ、LOI = 18.5%O₂であった。

【0133】

実施例14

ポリスチレン92.5部を、PE-68を20重量%含むポリスチレン濃縮物5部と、PANSILを20%含むEVA濃縮物2.5部と物理的に混合した。この混合物を、実験室でCO₂を使用して円筒状発泡体プロファイルとして押し出したところ、LOI = 20.5%O₂であった。

【0134】

実施例15

10

20

30

40

50

ポリスチレン92.5部を、PE-68を20重量%含むポリスチレン濃縮物5部と、予湿されたPANSILを20%含むEVA濃縮物2.5部と物理的に混合した。この混合物を、実験室でCO₂を使用して円筒状発泡体プロファイルとして押し出したところ、LOI = 21.5%O₂であった。

【0135】

表6は、発泡試料11～15のフレーム試験結果を示す。

【0136】

【表6】

実施例	11	12	13	14	15
GPPS EDISTIR 2982	97.0	97.5	97.5	92.5	92.5
GPPS中に50%のHBCD	3.0				
GPPS中に20%のPE-68				5.0	5.0
EVA中に20%のPANSIL		2.5		2.5	
EVA中に20%の予湿されたPANSIL			2.5		2.5
LOI(%O ₂)	22.8	18.0	18.5	20.5	21.5

表6—実施例11～15の予湿されたセピオライトのLOI結果

10

20

30

40

【0137】

実施例16～19においては、発泡XPS試料の圧縮強度値を測定するために調査が行われた。

【0138】

実施例16

ポリスチレン96部を、タルクを60重量%含むポリスチレン濃縮物1部と、PE-68を50重量%含むEVA濃縮物3部と物理的に混合した。この混合物を、工業XPSプラントにより、HCFCC、アルコール、CO₂の組み合わせを用いて、40mmの厚さのフォームとして押し出した。また、この混合物を、実験室でCO₂を使用して円筒状発泡体プロファイルとして押し出した。上記工業的な発泡XPSシートの圧縮強度は182kPaであった。平均気泡サイズは、195ミクロンであった。

【0139】

実施例17

ポリスチレン96部を、PANSILを20重量%含むポリスチレン/DYLAARK濃縮物0.5部と、PE-68を50重量%含むEVA濃縮物3部と物理的に混合した。この混合物を、工業XPSプラントにより、HCFCC、アルコール、CO₂の組み合わせを用いて、40mmの厚さのフォームとして押し出した。また、この混合物を、実験室でCO₂を使用して円筒状発泡体プロファイルとして押し出した。上記工業的な発泡XPSシートの圧縮強度は230kPaであった。平均気泡サイズは、168ミクロンであった。

【0140】

実施例18

ポリスチレン96.5部を、PANSILを20重量%含むポリスチレン/DYLAARK濃縮物1部と、PE-68を50重量%含むEVA濃縮物3部と物理的に混合した。この混合物を、工業XPSプラントにより、HCFCC、アルコール、CO₂の組み合わせを用いて、40mmの厚さのフォームとして押し出した。また、この混合物を、実験室でCO₂を使用して円筒状発泡体プロファイルとして押し出した。上記工業的な発泡XPSシートの圧縮強度は236kPaであった。平均気泡サイズは、143ミクロンであった。

【0141】

実施例19

ポリスチレン96.5部を、PANSILを20重量%含むポリスチレン/DYLAAR

50

K濃縮物0.5部と、タルクを60重量%含むGPPS濃縮物0.5部と、PE-68を50重量%含むEVA濃縮物3部と物理的に混合した。この混合物を、工業XPSプラントにより、HCFc、アルコール、CO₂の組み合わせを用いて、40mmの厚さのフォームとして押し出した。また、この混合物を、実験室でCO₂を使用して円筒状発泡体ブロファイルとして押し出した。上記工業的な発泡XPSシートの圧縮強度は238kPaであった。平均気泡サイズは、121ミクロンであった。

【0142】

表7は、実施例16～19において詳細に記載されている、圧縮強度試験結果を提供する。

【0143】

【表7】

実施例	16	17	18	19
GPPS EDISTIR 2982	96.0	96.0	96.5	96.5
EVA中に50重量%のPE-68	3.0	3.0	3.0	3.0
GPPS中に60重量%のタルク	1.0			0.5
GPPS/DYLARK中に20重量%のPANSIL		0.5	1.0	0.5
圧縮強度@10%(kPa)	182	230	236	283
平均気泡サイズ(ミクロン)	195	168	143	121

10

20

30

表7—実施例16～19の工業的スケールXPSフォームスラブの圧縮強度結果

【0144】

実施例20～22では、各種発泡試料の曲げ弾性率を測定した。

【0145】

実施例20

ポリスチレン99部を、タルクを60重量%含むポリスチレン濃縮物1部と物理的に混合した。この混合物を、工業XPSプラントにより、HCFc、アルコール、CO₂の組み合わせを用いて、40mmの厚さのフォームとして押し出した。上記工業的な発泡XPSシートの曲げ弾性率は295KPa(43psi)であった。

30

【0146】

実施例21

ポリスチレン99部を、PANSILを20重量%含むポリスチレン/DYLAARK濃縮物1部と物理的に混合した。この混合物を、工業XPSプラントにより、HCFc、アルコール、CO₂の組み合わせを用いて、40mmの厚さのフォームとして押し出した。上記工業的な発泡XPSシートの曲げ弾性率は362KPa(52psi)であった。

40

【0147】

実施例22

ポリスチレン99部を、PANSILを20重量%含むポリスチレン/DYLAARK濃縮物0.5部と、タルクを60重量%含むポリスチレン濃縮物0.5部と物理的に混合した。この混合物を、工業XPSプラントにより、HCFc、アルコール、CO₂の組み合わせを用いて、40mmの厚さのフォームとして押し出した。上記工業的な発泡XPSシートの曲げ弾性率は395KPa(57psi)であった。

【0148】

表8に、実施例20～22の試料の曲げ弾性率値を列記する。

【0149】

【表8】

実施例	20	21	22
GPPS EDISTIR 2982	99.0	99.0	99.0
GPPS/DYLARK中に20重量%のPANSIL		1.0	0.5
GPPS中に60重量%のタルク	1.0		0.5
曲げ弾性率 (KPa／psi)	295／43	362／52	395／57

表8—発泡XPS試料の曲げ弾性率

10

【0150】

実施例23～25において、実験室で製造した、フレキシブルポリウレタンフォームから形成された各種試料の機械的特性を試験した。表9および10に、組成物および得られた結果の詳細を示す。

【0151】

【表9】

成分	量
ポリオール 10.01(OH=48)	100
TDI 80／20	52.58
水	4
シリコーン BF2370	1.28
Tegoamin 33(ポリオール中3:1希釈)	0.23
第一スズオクテート	0.21
Pansil／タルク(1:3)を15重量%含むポリオールペースト	変数

表9—フレキシブルPUフォーム試料の標準組成物

20

【0152】

【表10】

実施例	圧縮永久ひずみ@70°C(%)	引裂き強度(N/m)	引張り強度(MPa)	破断点伸び(%)	気泡/m ²
実施例23 標準(STD)	10.2	338	0.0826	98	250
実施例24 STD+5重量%ペースト	6.3	364	0.0971	169	400
実施例25 STD+10重量%ペースト	6.3	467	0.1140	223	450

表10—フレキシブルPUフォーム試料の機械的特性

30

【0153】

この技術の将来的な応用および開発によって、他の多くの利点が明らかになるであろうことは疑いない。

【0154】

ここに記載されるすべての特許、出願公開、規格または参考文献、および論文は、その全体が参照としてここに組み込まれる。

【0155】

当然のことながら、ここに記載の一の実施態様における一またはそれ以上の特徴または構成成分は、他の実施態様の一またはそれ以上の特徴または構成成分と組み合わせることができる。このため、本発明には、ここに記載の実施態様における構成成分または特徴の

40

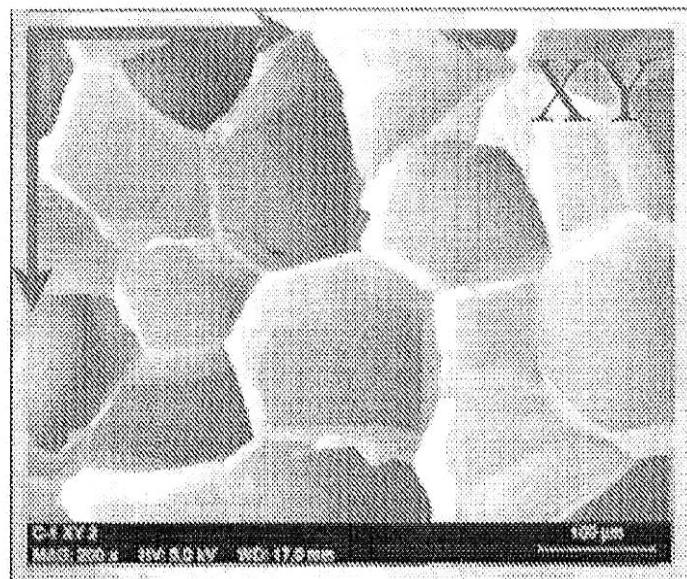
50

ありとあらゆる組み合わせが含まれる。

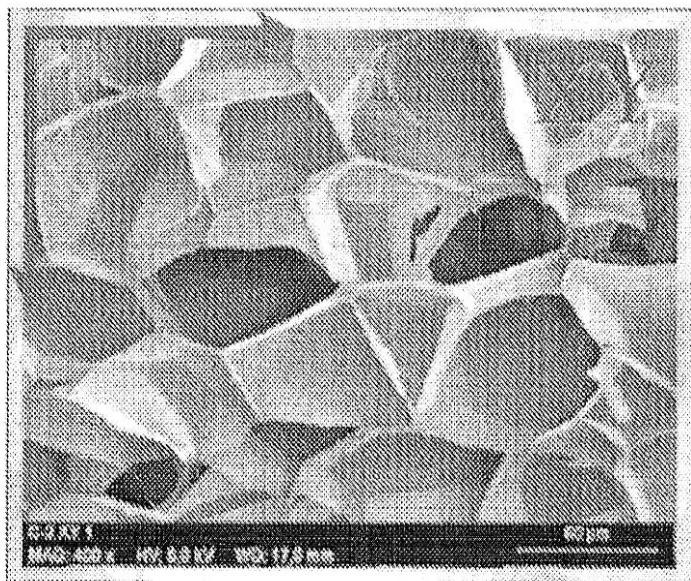
【 0 1 5 6 】

以上に記載のとおり、本発明は、従来の材料、方法、および用途に関連する多くの問題を解決するものである。しかし、当然のことながら、本発明の特徴を説明するためにここに記載および描写された詳細、材料、構成成分については、本発明の原理および添付の特許請求の範囲に記載されている範囲から逸脱しない限り、当業者は様々な変更を行うことができる。

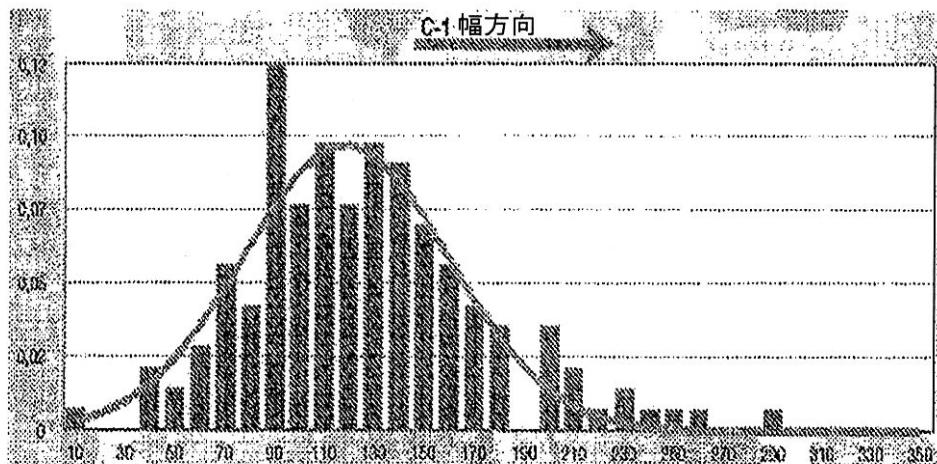
【 図 1 】



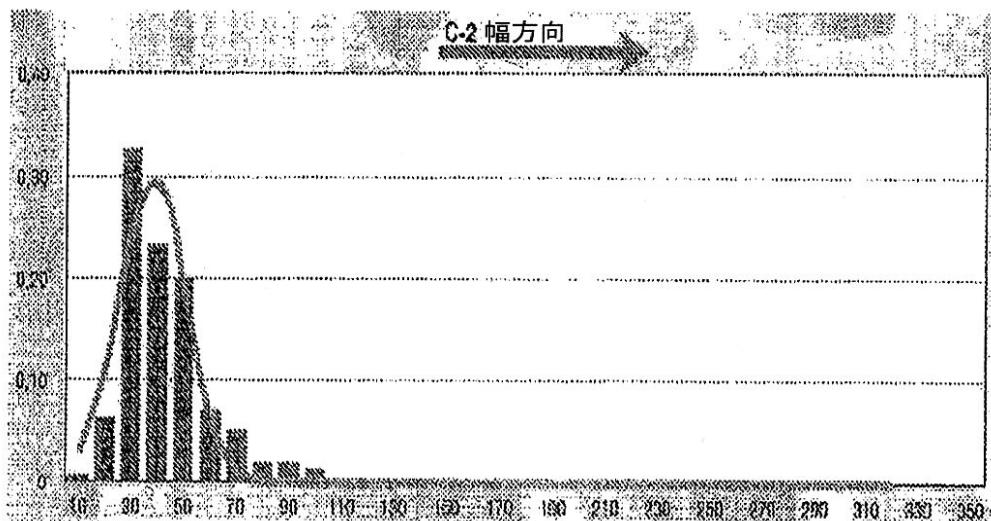
【図2】



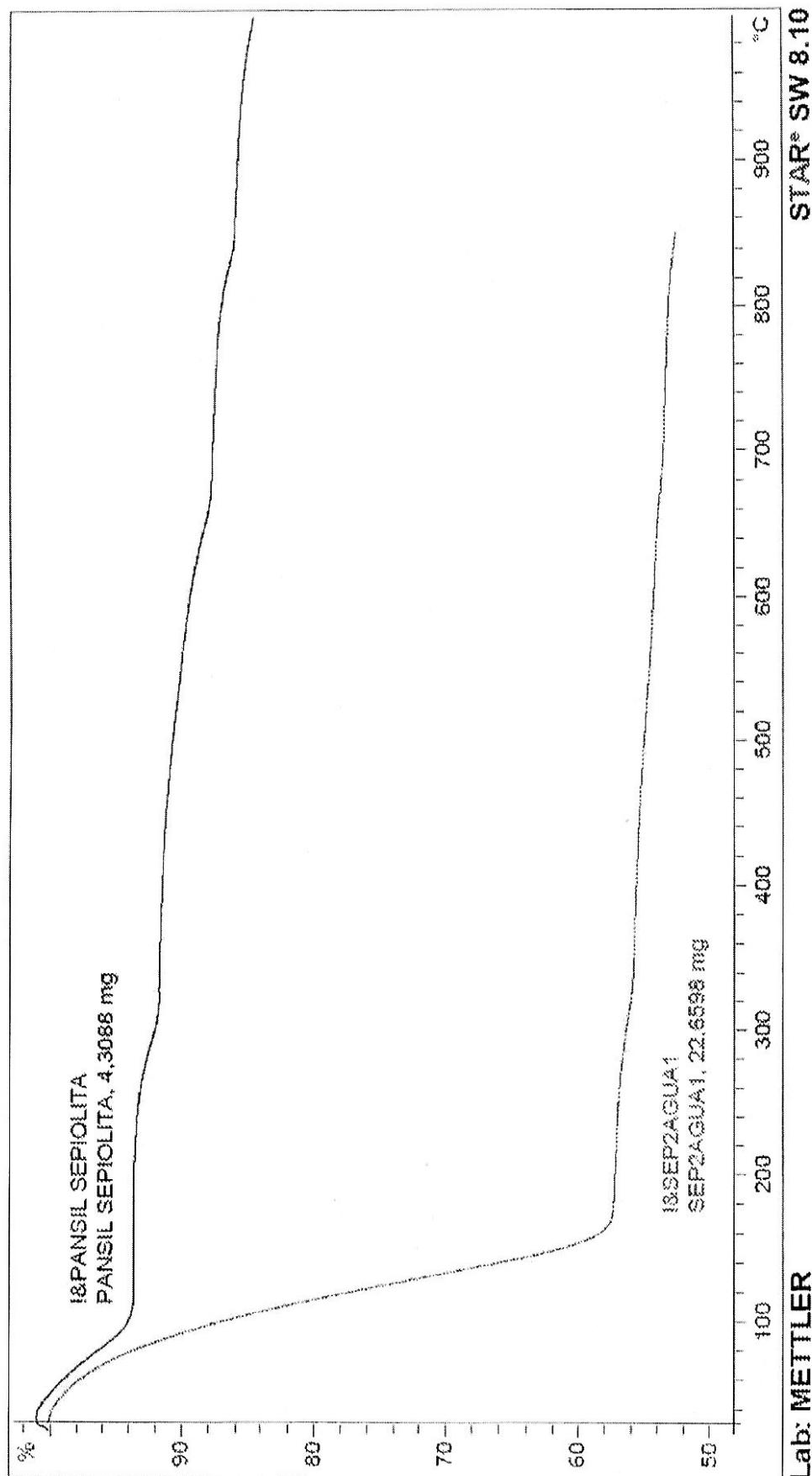
【図3】



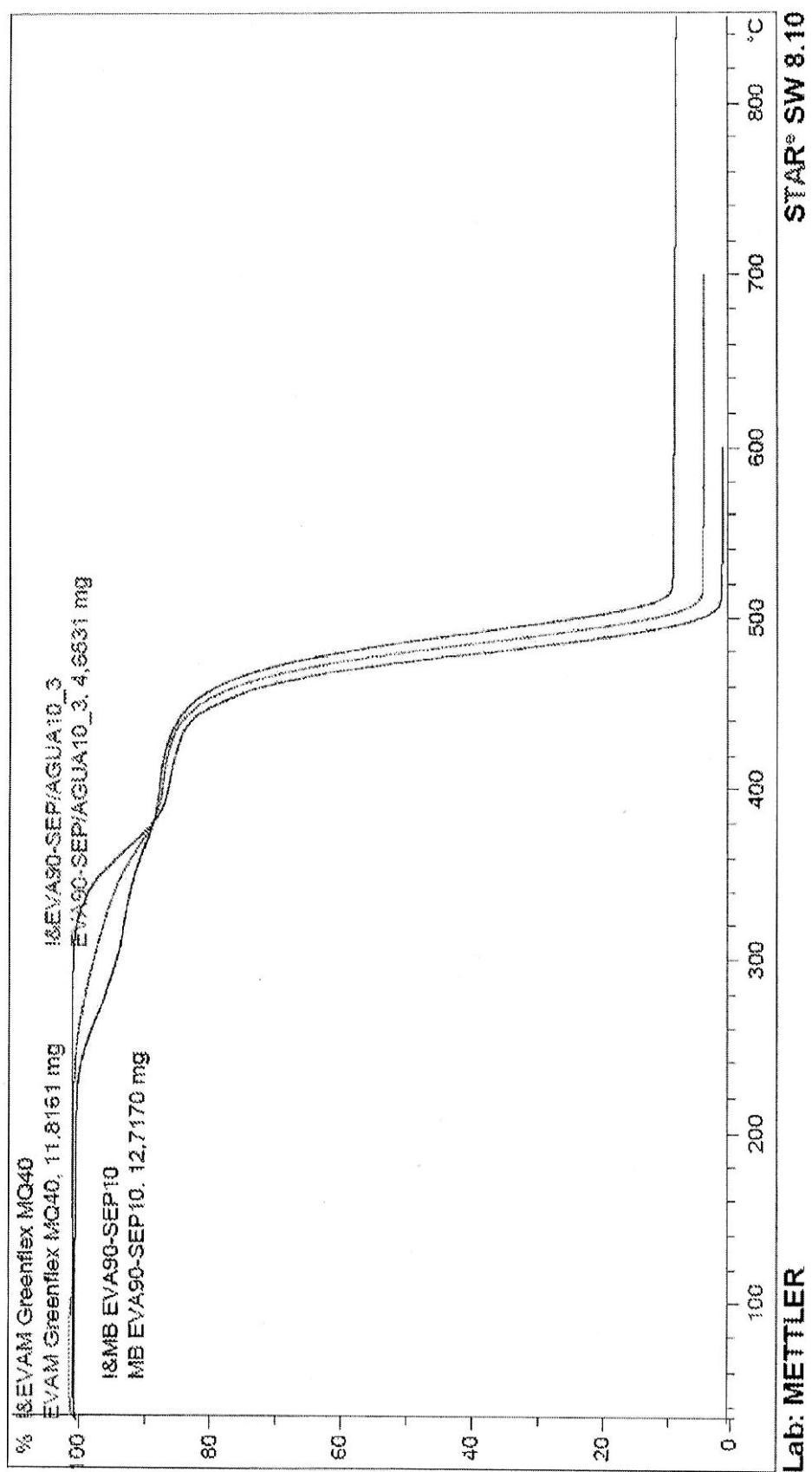
【図4】



【図5】



【図6】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT	International application No. PCT/US 2013/075270																
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C08J 9/00 (2006.01) C08J 9/12 (2006.01) C08J 3/22 (2006.01) C08L 25/06 (2006.01) C08K 3/34 (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) C08J 9/00, 9/12, 3/22, C08L 25/06, C08K 3/34																	
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) PatSearch (RUPTO internal), USPTO, PAJ, Esp@cenet, DWPI, EAPATIS, PATENTSCOPE, Information Retrieval System of FIPS																	
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Category*</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="text-align: center; padding: 2px;">X</td> <td style="padding: 2px;">US 2012/0149793 A1 (WILLIAM G. STOBBY) 14.06.2012, abstract, p. 6, col. 2, claim 6</td> <td style="text-align: center; padding: 2px;">56 1-55, 57-90</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; padding: 2px;">A</td> <td style="padding: 2px;">WO 2003/059997 A1 (DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC.) 24.07.2003</td> <td style="text-align: center; padding: 2px;">1-90</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; padding: 2px;">A</td> <td style="padding: 2px;">WO 2006/005901 A1 (INNOVENE EUROPE LIMITED et al.) 19.01.2006</td> <td style="text-align: center; padding: 2px;">1-90</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; padding: 2px;">A</td> <td style="padding: 2px;">US 2007/0179205 A1 (ROLAND R. LOH et al.) 02.08.2007</td> <td style="text-align: center; padding: 2px;">1-90</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	US 2012/0149793 A1 (WILLIAM G. STOBBY) 14.06.2012, abstract, p. 6, col. 2, claim 6	56 1-55, 57-90	A	WO 2003/059997 A1 (DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC.) 24.07.2003	1-90	A	WO 2006/005901 A1 (INNOVENE EUROPE LIMITED et al.) 19.01.2006	1-90	A	US 2007/0179205 A1 (ROLAND R. LOH et al.) 02.08.2007	1-90
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.															
X	US 2012/0149793 A1 (WILLIAM G. STOBBY) 14.06.2012, abstract, p. 6, col. 2, claim 6	56 1-55, 57-90															
A	WO 2003/059997 A1 (DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC.) 24.07.2003	1-90															
A	WO 2006/005901 A1 (INNOVENE EUROPE LIMITED et al.) 19.01.2006	1-90															
A	US 2007/0179205 A1 (ROLAND R. LOH et al.) 02.08.2007	1-90															
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.																	
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document 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																	
Date of the actual completion of the international search 11 March 2014 (11.03.2014)		Date of mailing of the international search report 07 May 2014 (07.05.2014)															
Name and mailing address of the ISA/ FIPS Russia, 123995, Moscow, G-59, GSP-5, Berezhkovskaya nab., 30-1 Facsimile No. +7 (499) 243-33-37		Authorized officer T. Tkachenko Telephone No. 499-240-25-91															

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US 2013/075270
C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2005/0119372 A1 (L&L PRODUCTS, INC.) 02.06.2005, abstract, [0018], [0024]	22-23, 27-28, 30, 36, 38
A		24-26, 29, 31-35, 37
A	JP 11218290 A (NATL HOUSE IND CO LTD) 10.08.1999	1-90
A	GB 1403808 A (SOCIETE CHIMIQUE, DES CHARBONNAGES) 20.08.1975	1-90

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (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 100129838

弁理士 山本 典輝

(72)発明者 イグアラダ , フアン , アントニオ

スペイン , カステリョン , 5 , カッレ ラファラフェナ

(72)発明者 フェイジョー , ホセ , ルイス

スペイン , ビリャレアル , 32 , カッレ アウシアス マルチ

F ターム(参考) 4F074 AA32 AA78 AA97 AC32 AC36 AD02 AD03 AD04 AD16 AG06

AG10 BA32 CA22 CB52 CB53 DA03 DA08 DA14 DA32 DA33

DA35 DA37 DA45

4J002 AA011 AA021 AC001 AC011 BB031 BB071 BB121 BC031 BC051 BC061

BD041 BE021 BF021 BG061 BG101 BN051 CC031 CC131 CC201 CD001

CF001 CF061 CK021 CL001 CP031 DE018 DJ047 EB096 EJ056 EW056

EW066 EW146 EW166 EW176 FD099 FD136 FD328 GC00 GG02 GL00

GN00