

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5257789号
(P5257789)

(45) 発行日 平成25年8月7日(2013.8.7)

(24) 登録日 平成25年5月2日(2013.5.2)

(51) Int. Cl.	F I	
CO8G 18/76 (2006.01)	CO8G 18/76	Z
CO8L 27/06 (2006.01)	CO8L 27/06	
CO8K 5/29 (2006.01)	CO8K 5/29	
CO8K 5/092 (2006.01)	CO8K 5/092	
E04B 1/80 (2006.01)	E04B 1/80	T
請求項の数 27 (全 14 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2009-513792 (P2009-513792)	(73) 特許権者	508361265
(86) (22) 出願日	平成19年6月5日(2007.6.5)		ディアブ インターナショナル アクチボラゲット
(65) 公表番号	特表2009-540041 (P2009-540041A)		スウェーデン エス-31222 ラホルム ソフィエロ インド. ウーエムエル
(43) 公表日	平成21年11月19日(2009.11.19)		レブスラガレガタン
(86) 国際出願番号	PCT/IB2007/001547	(74) 代理人	100082005
(87) 国際公開番号	W02007/141647		弁理士 熊倉 禎男
(87) 国際公開日	平成19年12月13日(2007.12.13)	(74) 代理人	100084009
審査請求日	平成22年6月7日(2010.6.7)		弁理士 小川 信夫
(31) 優先権主張番号	M12006A001107	(74) 代理人	100084663
(32) 優先日	平成18年6月8日(2006.6.8)		弁理士 箱田 篤
(33) 優先権主張国	イタリア (IT)	(74) 代理人	100093300
			弁理士 浅井 賢治
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 ポリ塩化ビニルに基づくセルラー発泡ポリマー製品用配合物、ポリ塩化ビニルに基づく改良されたセルラー発泡ポリマー製品及び前記改良されたセルラー発泡ポリマー製品の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリ塩化ビニルに基づくセルラー発泡ポリマー製品用配合物であって、下記成分：60～85のK-値及び8～12の範囲である水性抽出物のpH値を有するポリ塩化ビニルホモポリマー；ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート及び変性ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート並びにその混合物の異性体及び同族体から選択される少なくとも1種のイソシアネート；無水コハク酸、無水テトラヒドロフタル酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、メチル-テトラヒドロフタル酸無水物、4-メチル-ヘキサヒドロフタル酸無水物、シクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸無水物、メチル-エンドメチレンテトラヒドロフタル酸無水物、ドデセニルコハク酸無水物、無水トリメリット酸及びその混合物の群から選択される少なくとも1種の無水物；少なくとも1種の界面活性剤；少なくとも1種の発泡剤を含むことを特徴とする配合物。

【請求項 2】

ポリ塩化ビニルが、60～75のK-値及び9～11の範囲である水性抽出物のpH値を有するポリ塩化ビニルホモポリマーである請求項1に記載の配合物。

【請求項 3】

ポリ塩化ビニルが、70というK-値及び10に等しい水性抽出物のpH値を有するポリ塩化ビニルホモポリマーである請求項1に記載の配合物。

【請求項 4】

前記イソシアネートが、変性ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート(4,4'-MDI)及び

その混合物から選択される請求項1に記載の配合物。

【請求項5】

前記イソシアネートが、4,4'-MDI及び4,4'-MDIがカルボジイミドと反応して生じるウレトニミン変性MDIの混合物から選択される請求項1に記載の配合物。

【請求項6】

前記混合物が、70%の4,4'-MDIと30%のカルボジイミド/ウレトニミン混合物との混合物である請求項5に記載の配合物。

【請求項7】

前記無水物が、メチル-テトラヒドロフタル酸無水物、4-メチル-ヘキサヒドロフタル酸無水物、シクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸無水物及びその混合物の群から選択される請求項1に記載の配合物。

10

【請求項8】

前記無水物が、シクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸無水物と4-メチル-ヘキサヒドロフタル酸無水物の比70/30の混合物である請求項1に記載の配合物。

【請求項9】

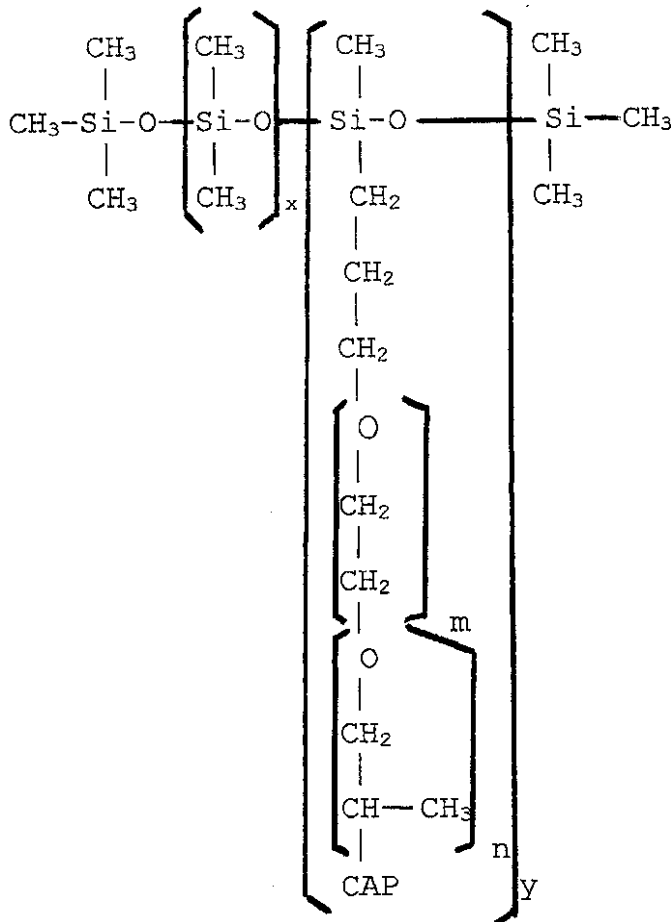
前記界面活性剤が、シリコンポリエーテルグラフトコポリマーから選択される請求項1に記載の配合物。

【請求項10】

前記シリコンポリエーテルグラフトコポリマーが下記式のコポリマーである請求項9に記載の配合物。

20

【化1】



30

40

(1)

(xはジメチルシロキサン単位を表し；Yはメチルシロキサン単位を表し；mはEO単位を表

50

し；nはPO単位を表し、かつCAPはキャッピング基を表す。）

【請求項11】

前記発泡剤が、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル(AZDN)及びアゾジカルボンアミド(ADC)並びにその混合物から選択される請求項1に記載の配合物。

【請求項12】

N,N'-ジメチルベンジルアミン又はN-ヒドロキシ-アルキル四級アンモニウムカルボキシレート及び/又はその混合物から選択される触媒をも含む請求項1に記載の配合物。

【請求項13】

前記N-ヒドロキシ-アルキル四級アンモニウムカルボキシレートが $((\text{CH}_3)_3\text{N}-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_n\text{C}(\text{OH})(\text{HCOO}))^+(\text{HCOO})^-$ である請求項12に記載の配合物。

10

【請求項14】

70というK-値及び10に等しい水性抽出物のpH値を有するポリ塩化ビニルホモポリマー；4,4'-MDI及び4,4'-MDIがカルボジイミドと反応して生じるウレトニイミン変性MDIとの混合物；シクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸無水物と4-メチル-無水ヘキサヒドロフタル酸の比70/30の混合物；式(1)のシリコーンポリエーテルグラフトコポリマー、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル(AZDN)及びアゾジカルボンアミド(ADC)を含む請求項1に記載の配合物。

【請求項15】

前記配合物の成分が、総質量に対する質量百分率として表される下記量の範囲である請求項1に記載の配合物：35～60%の範囲の量のポリ塩化ビニル；1～20%の量の少なくとも1種の無水物；20～50%の量の少なくとも1種のイソシアネート；0.5～7%の量の少なくとも1種の発泡剤；0.08～0.8%の量の少なくとも1種の界面活性剤。

20

【請求項16】

前記配合物の成分が、総質量に対する質量百分率として表される下記量の範囲である請求項1に記載の配合物：40～55%の範囲の量のポリ塩化ビニル；2～15%の量の少なくとも1種の無水物；30～45%の量の少なくとも1種のイソシアネート；3～4.5%の量の少なくとも1種の発泡剤；0.1～0.6%の量の少なくとも1種の界面活性剤。

【請求項17】

前記触媒が、0～0.1%の範囲の量で存在する請求項12に記載の配合物。

【請求項18】

前記触媒が、0.02～0.05%の範囲の量で存在する請求項17に記載の配合物。

30

【請求項19】

下記成分：60～85のK-値及び8～12の範囲である水性抽出物のpH値を有するポリ塩化ビニルホモポリマー；ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート及び変性ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート並びにその混合物の異性体及び同族体から選択される少なくとも1種のイソシアネート；無水コハク酸、無水テトラヒドロフタル酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、メチル-テトラヒドロフタル酸無水物、4-メチル-ヘキサヒドロフタル酸無水物、シクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸無水物、メチル-エンドメチレンテトラヒドロフタル酸無水物、ドデセニルコハク酸無水物、無水トリメリット酸及びその混合物の群から選択される少なくとも1種の無水物；少なくとも1種の界面活性剤；少なくとも1種の発泡剤を含む混合物から成る配合物から出発して得られる、ポリ塩化ビニルに基づくセルラー発泡ポリマー製品。

40

【請求項20】

請求項2～18のいずれか1項に記載の配合物から出発して得られる、ポリ塩化ビニルに基づくセルラー発泡ポリマー製品。

【請求項21】

60～85のK-値及び8～12の範囲である水性抽出物のpH値を有するポリ塩化ビニルホモポリマー；ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート及び変性ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート並びにその混合物の異性体及び同族体から選択される少なくとも1種のイソシアネート；無水コハク酸、無水テトラヒドロフタル酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、メ

50

チル-テトラヒドロフタル酸無水物、4-メチル-ヘキサヒドロフタル酸無水物、シクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸無水物、メチル-エンドメチレンテトラヒドロフタル酸無水物、ドデセニルコハク酸無水物、無水トリメリット酸及びその混合物の群から選択される少なくとも1種の無水物；少なくとも1種の界面活性剤；少なくとも1種の発泡剤を含む混合物から成る配合物から出発して得られるセルラー発泡ポリマー製品の製造方法であって、以下の工程：

a) 溶解槽内で減圧下にて前記成分を混合することによって、混合物をコンパウンドしてペースト様生成物を得る工程、

b) 工程a)のペースト様生成物を型中に注いで、前記ペースト様生成物の高さ1mm毎に40秒～1分の範囲の時間、温度と圧力の作用下でゲル化を受けさせて半発泡成形製品(初期段階)を得る工程、

c) 前記半発泡成形製品(初期段階)を室温まで冷却する工程、

d) 80kg/m³未満の最終密度を有する製品の場合、工程c)から得られる冷却製品を24時間水蒸気(80～100)に加えて前記最終密度まで膨張させるか、又は

e) 80kg/m³超えの最終密度を有する製品の場合、工程c)から得られる冷却製品を50分～2時間の範囲の時間、温水及び/又は水蒸気(80～100)に加えて前記最終密度まで膨張させ、そのようにして得られた膨張製品を室温まで冷却してから水スプレー及び/又は水蒸気(40～70)中で処理していずれの残存イソシアネートを反応(硬化)させて、硬化ブロック又はパネルを得る工程、

を含むことを特徴とする方法。

【請求項22】

工程a)において、混合を、70000-99000Pa(0.7～0.99バール)の減圧下で行う、請求項21に記載の方法。

【請求項23】

工程a)において、混合を、80000-90000Pa(0.8～0.9バール)の減圧下で行う、請求項21に記載の方法。

【請求項24】

工程(b)において、PVCのゲル化の典型的な温度、150～200 の温度で、1cm²に対して20-40MPa(200～400バール)の範囲の圧力下でゲル化を行う請求項21～23のいずれか1項に記載の方法。

【請求項25】

ゲル化を、160～180 の温度で行う、請求項24に記載の方法。

【請求項26】

工程c)から得た製品を、工程d)又は工程e)に施する前に、無水雰囲気内で1～2時間の範囲の時間、75～100 の範囲の温度で乾燥膨張工程に施す請求項21～23のいずれか1項に記載の方法。

【請求項27】

請求項21～26のいずれか1項に記載の方法に従って得られるブロック又はパネル。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリ塩化ビニルに基づくセルラー発泡ポリマー製品用配合物、ポリ塩化ビニルに基づく改良されたセルラー発泡ポリマー製品及び前記改良されたセルラー発泡ポリマー製品の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

PVCに基づくセルラー発泡ポリマー(cellular foamed-polymer)製品用の最新技術の配合物の例は、トルエン-ジイソシアネート及び/又はポリメチレン-ポリフェニル-イソシアネート等の1種以上のイソシアネート、無水マレイン酸及び/又は無水フタル酸などの1種以上の無水物、スチレン及びアクリロニトリル等の1種以上のビニリデン化合物、発泡剤、

10

20

30

40

50

三塩基性硫酸鉛、二塩基性亜リン酸鉛、二塩基性フタル酸鉛などの1種以上の熱安定剤化合物の混合物から成る。熱安定剤化合物のさらなる例は、EP0458404及びEP0513930に開示されている。前記製品は、例えばIT 1,224,390に開示されている方法によってのよう多くの方法で得られる。

架橋したPVC硬質発泡体を調製するための出発混合物用配合物の別の例はWO 2005/09295 8に開示されているが、これは不連続法並びに安定剤及び可塑剤として3～15%の量でエポキシ化合物の存在が必要な配合物に関する。

しかし、前記配合物から出発して得られる製品は特定範囲の機械的性質によって特徴づけられ、かつ該発泡製品は加圧下での長いゲル化時間、長い膨張時間及び長い硬化時間を必要とする。

このような欠点は、例えば、反応環境の酸性度を高めるいずれのタイプのポリ塩化ビニルの使用及び/又は無水フタル酸の使用にも起因する。さらに、PVC樹脂と無水物の選択は、第一に酸性環境を生じさせないため、かつ第二に発泡ポリマーのより高い脆弱性を生じさせる、該ポリマー鎖の末端におけるその位置決めのため、両方とも非常に重要である。

【0003】

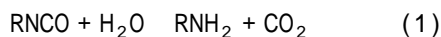
一般的に、セルラー発泡ポリマー製品は、粉末(PVC、無水物、化学発泡剤、PVC安定剤及び場合によっては難燃剤及び顔料)と液体(イソシアネート及び時には可塑剤)のかなり粘性の混合物への混合によって製造される。

溶解槽内で配合した後、濃厚な粘稠度の前記混合物を型に注ぎ込んでから、加圧下で温度が150～200に達するまで温度を上げて、ポリ塩化ビニルのゲル化を生じさせ、かつ前記発泡剤を分解させる。実際に、この成形は、該ポリマーゲルを形成する粘性混合物の相転換を引き起こす。さらに、化学発泡剤が分解して気体窒素を形成し、どちらも溶解してゲルとなり、非常に小さい気泡を生成する。

得られた半発泡品、すなわち「初期段階(embryo)」は、温水又は水蒸気の存在下で加熱することによって、所望密度に膨張してその発泡を完了する。温水又は水蒸気膨張は、溶解窒素及びゲルのイソシアネート含量と、該ゲル中に拡散している水との反応によって生じたさらなる気体から、加熱ゲルが成長できる結果である。

【0004】

成形中に化学反応が起こり、窒素ガス放出によって化学発泡剤が分解し、膨張中に複雑な一連の水、イソシアネート及び無水物の反応が起こる。半発泡生成物(初期段階)を温水又は水蒸気内に置くと、水が該物質中に拡散する。該物質中、いくつかの可能な反応が起こりうる。最も起こりそうな反応は、イソシアネートが水と反応してアミンを形成する以下の反応(1)である。



これは、水の拡散速度によって制御され、かつpH値によって左右される反応である。生じたCO₂ガスのいくらかは該物質から拡散しうるが、このガスの多くは該物質中に留まり、膨張して硬質フォームを形成するだろう。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明の一般的な目的は、最新技術の欠点を克服し、現存する製品に対して明確に向上した機械的性質を有する、ポリ塩化ビニルに基づく発泡ポリマー製品を与える、ポリ塩化ビニルに基づく発泡ポリマー製品用配合物、同時に非常に短いサイクル圧力、低膨張及び硬化時間を提示する製造方法を提供するという目的である。さらに、本発明のポリ塩化ビニルに基づく発泡ポリマー製品用配合物は安定剤又は可塑剤の存在を必要とせず、これに対して、最新技術の製品には安定剤又は可塑剤が必要である。さらに、本発明の配合物により、世界中の産業で使用されているポリエステル、ポリビニルエステル、エポキシ化合物に基づくすべてのプレプレグとの非常に高い「適合性」を有する発泡製品を得ることができる。さらに、本製造方法は費用の多大な削減をももたらす。

【課題を解決するための手段】

10

20

30

40

50

【 0 0 0 6 】

従って、本発明の目的物は、ポリ塩化ビニルに基づくセルラー発泡ポリマー製品用配合物であって、下記成分：60～85の範囲のK-値及び8～12の範囲である水性抽出物のpH値を有するポリ塩化ビニルホモポリマー；ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート及び変性ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート並びにその混合物の異性体及び同族体から選択される少なくとも1種のイソシアネート；無水コハク酸、無水テトラヒドロフタル酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、メチル-テトラヒドロフタル酸無水物、4-メチル-ヘキサヒドロフタル酸無水物、シクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸無水物、メチル-エンドメチレンテトラヒドロフタル酸無水物、ドデセニルコハク酸無水物、無水トリメリット酸及びその混合物の群から選択される少なくとも1種の無水物；少なくとも1種の界面活性剤；少なくとも1種の発泡剤；を含むことを特徴とする配合物である。

10

また、本発明の目的物は、下記成分：60～85の範囲のK-値及び8～12の範囲である水性抽出物のpH値を有するポリ塩化ビニルホモポリマー；ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート及び変性ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート並びにその混合物の異性体及び同族体から選択される少なくとも1種のイソシアネート；無水コハク酸、無水テトラヒドロフタル酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、メチル-テトラヒドロフタル酸無水物、4-メチル-ヘキサヒドロフタル酸無水物、シクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸無水物、メチル-エンドメチレンテトラヒドロフタル酸無水物、ドデセニルコハク酸無水物、無水トリメリット酸及びその混合物の群から選択される少なくとも1種の無水物；少なくとも1種の界面活性剤；少なくとも1種の発泡剤；を含む混合物から成る出発配合物から得られる、ポリ塩化ビニルに基づくセルラー発泡ポリマー製品である。

20

【発明を実施するための形態】

【 0 0 0 7 】

好ましいポリ塩化ビニルは、60～75の範囲のK-値及び9～11の範囲の水性抽出物のpH値を有するポリ塩化ビニルホモポリマーである。

さらに好ましいポリ塩化ビニルは、70というK-値(DIN ES ISO 1628-2)及び10に等しい水性抽出物のpH値(DIN ES ISO 1060-2)を有するポリ塩化ビニルホモポリマーである。

本発明の好ましいイソシアネートは変性ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート(4,4'-MDI)である。考えられる変性4,4'-MDIのうち、4,4'-MDIと、4,4'-MDIがカルボジイミドと反応して生じるウレトニミン(uretonimine)変性MDIとの混合物がさらに好ましい。約70%の4,4'-MDIと約30%のカルボジイミド/ウレトニミン混合物との混合物がなおさらに好ましい。

30

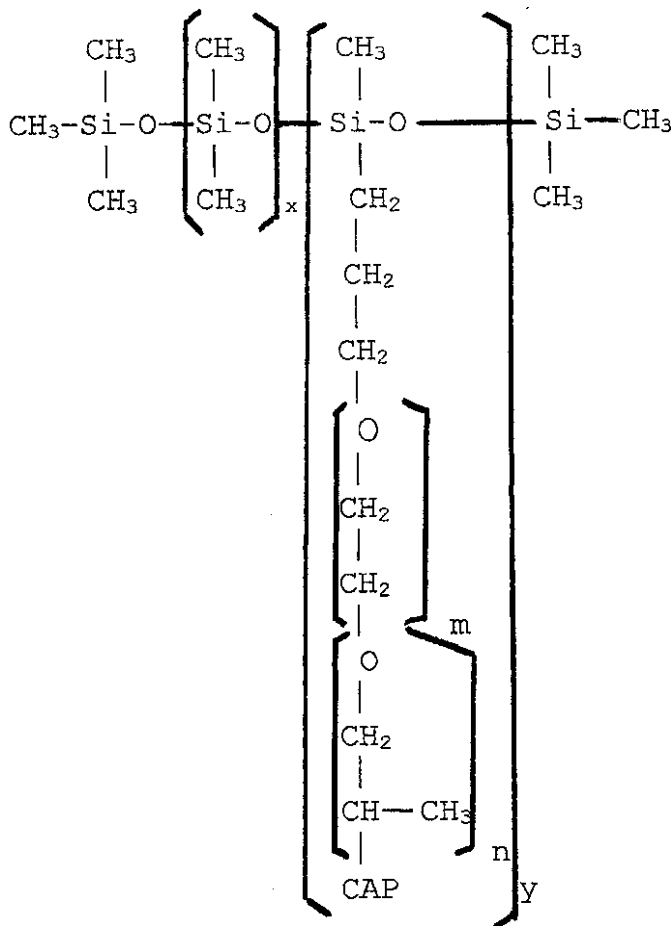
本発明の好ましい無水物は、メチル-テトラヒドロフタル酸無水物、4-メチル-ヘキサヒドロフタル酸無水物、シクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸無水物である。さらに好ましい無水物は、シクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸無水物と4-メチル-ヘキサヒドロフタル酸無水物の比70/30の混合物である。

本発明の界面活性剤は、標準的なシリコーン界面活性剤から選択され、さらに好ましい界面活性剤はシリコーンポリエーテルブラフトコポリマー、最も好ましくは下記化学構造を有する。

【 0 0 0 8 】

40

【化1】



10

20

【0009】

(1)

30

式中、xはジメチルシロキサン単位を表し；Yはメチルシロキサン単位を表し；mはEO単位を表し；nはPO単位を表し、かつCAPはキャッピング基を表す。

本発明の発泡剤は、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル(AZDN)及びアゾジカルボンアミド(ADC)並びにその混合物から選択される。

本発明の配合物は、N,N'-ジメチルベンジルアミン又はN-ヒドロキシ-アルキル四級アンモニウムカルボキシレート及びその混合物から選択される触媒を含むこともできる。

前記N-ヒドロキシ-アルキル四級アンモニウムカルボキシレートは、好ましくは下記化合物((CH₃)₃N-CH₂-(CH₂)_n-CH(OH))⁺(HCOO)⁻である。

本発明の特に好ましい配合物は、70というK-値及び10に等しい水性抽出物のpH値を有するポリ塩化ビニルホモポリマー；4,4'-MDIと、4,4'-MDIがカルボジイミドと反応して生じるウレトニミン(uretonimine)変性MDIとの混合物；シクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸無水物と4-メチル-ヘキサヒドロフタル酸無水物の比70/30の混合物；式(1)のシリコーンポリエーテルグラフトコポリマー、2,2'-アゾビス イソブチロニトリル(AZDN)及びアゾジカルボンアミド(ADC)を含む。

40

本発明の配合物の成分は、総質量に対する質量百分率として表される下記量の範囲でよい：35～60%の範囲の量のポリ塩化ビニル；1～20%の量の少なくとも1種の無水物；20～50%の量の少なくとも1種のイソシアネート；0.5～7%の量の少なくとも1種の発泡剤；0.08～0.8%の量の少なくとも1種の界面活性剤。

好ましい百分率は以下の通りである：40～55%の範囲の量のポリ塩化ビニル；2～15%の量の少なくとも1種の無水物；30～45%の量の少なくとも1種のイソシアネート；3～4.5%の

50

量の少なくとも1種の発泡剤；0.1～0.6%の量の少なくとも1種の界面活性剤。

触媒は、0～0.1%、好ましくは0.02～0.05%の範囲の量で存在する。

特に、系を調節する際、界面活性剤は構造/セルラー配向性に直接影響を及ぼすので、界面活性剤の存在は非常に重要である。また、特に剪断ひずみの割合について改良された機械的性質を示す発泡ポリマー製品を得る上でイソシアネートの選択は最も重要である。

【0010】

本発明のさらなる目的は、60～85の範囲のK-値及び8～12の範囲の水性抽出物のpH値を有するポリ塩化ビニルホモポリマー；ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート及び変性ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート並びにその混合物の異性体及び同族体から選択される少なくとも1種のイソシアネート；無水コハク酸、無水テトラヒドロフタル酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、メチル-テトラヒドロフタル酸無水物、4-メチル-ヘキサヒドロフタル酸無水物、シクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸無水物、メチル-エンドメチレンテトラヒドロフタル酸無水物、ドデセニルコハク酸無水物、無水トリメリット酸及びその混合物の群から選択される少なくとも1種の無水物；少なくとも1種の界面活性剤；少なくとも1種の発泡剤を含む混合物から成る出発配合物から得られるセルラー発泡ポリマー製品の製造方法である。前記方法は以下の工程を含む：

a) 溶解槽内で減圧下、好ましくは70000-99000Pa(0.7～0.99バール)、さらに好ましくは80000-90000Pa(0.8～0.9バール)にて前記成分を混合することによって、混合物を配合してペースト様生成物を得る工程；

b) 工程a)のペースト様生成物を型中に注いで、前記ペースト様生成物の高さ1mm毎に40秒～1分の範囲の時間、温度と圧力の作用下でゲル化を受けさせて半発泡成形製品(初期段階)を得る工程；

c) 前記半発泡成形製品(初期段階)を室温まで冷却する工程；

d) 80kg/m³未満の最終密度を有する製品の場合、工程c)から得られる冷却製品を約24時間水蒸気(80～100)に加えて前記最終密度まで膨張させるか；又は

e) 80kg/m³超えの最終密度を有する製品の場合、工程c)から得られる冷却製品を50分～2時間の範囲の時間、温水及び/又は水蒸気(80～100)に加えて前記最終密度まで膨張させ；そのようにして得られた膨張製品を室温まで冷却してから水スプレー及び/又は水蒸気(40～70)中で処理していずれの残存イソシアネートをも反応(硬化)させて、硬化ブロック又はパネルを得る工程。

工程(b)では、PVCのゲル化の典型的な温度、150～200、好ましくは160～180の範囲の温度で、1cm²に対して20-40MPa(200～400バール)の範囲の圧力下でゲル化を行う。

工程c)から得た製品を、工程d)又は工程e)に委ねる前に、無水雰囲気内で1～2時間の範囲の時間、75～100の範囲の温度で乾燥膨張工程に委ねることができる。

硬化したブロックを平削りして(planed)、該硬化ブロックを取り囲んでいる硬質スキンを除去することができる。平削り後、さらなる加工前にブロックをシートにすることができる。平削り及び又はシート化プロセス後、ブロック又はシートを磨いて、より良い寸法公差を与えることができる。

【0011】

本発明のさらなる目的物は本発明の方法に従って得られるブロック又はパネルである。

本発明の製品及び方法の主な利点は、イソシアネートと水の反応が、最新技術の方法に従うより本当に速いことにある。これは、クレームしたK値及び水性抽出物の塩基性のpH値を有する、本発明に従って用いられる特定のPVCのためである。従って、ゲル化時間が短く、ゲル化が非常に速く、かつ結果として、初期段階形成及び成形のプロセスも本当に速い。

本発明の配合物及び製品の他の主な利点は、非常に驚くべきことに、本発明の発泡ポリマー製品は、明白に改良された機械的特性、すなわち国際規格(例えばASTM、ISO)に準拠して測定される、改良された圧縮強さ、圧縮モジュラス、引張り強さ、引張りモジュラス、剪断強さ、剪断モジュラス及び剪断ひずみに恵まれることである。

本発明の製品及び方法のさらなる利点は、先行技術の方法におけるより明白に短い、初

期段階を形成するための膨張時間にもある。該膨張時間は、本発明では50分～2時間で構成される。

乾燥膨張工程が存在すると、物理化学的観点と審美的観点の両方からさらに改良された価値を有する所望密度の製品を得ることができる。

本発明の製品及び方法のさらなる利点は、30～80kg/m³という密度を有する製品では、膨張及び硬化サイクルが、該密度によっては多くの日数の最新技術の硬化サイクル時間と比較して、約24時間を要する単工程から成る。

中/高密度、すなわち100～400kg/m³以上の密度を有する製品では、2つの相が明白であり、硬化工程は反応の終了まで続く。

以前の考慮すべき事柄に照らし、本発明の方法のさらなる利点は明確に簡単かつ安価なプラントにあることが分かる。

本発明の配合物のさらなる利点は、安定剤及び/又は可塑剤、及び/又はWO 2005/092958の7ページと16ページにより可塑剤として作用するエポキシ化合物が必要ないことである。

以下の実施例は、本発明の内容をより良く説明するために与えられるが、実施例は制限的でない。

【実施例1】

【0012】

製品(A)の調製：

溶解槽/ミキサー内、下表1中、(A')で表される1000kgの活性出発配合物を許容差1～2で10から23に上昇する温度にて20～25分間混合し、この20～25分という時間の間にPVCを他成分に加えた。次に、粘性のペースト様製品を得るまで、約80000-90000Pa(約0.8～0.9バール)の減圧下にて2～5分で混合を終わらせた。

次に、アルミニウム又は鋼製の型を前記ペースト様製品で充填した。型の深さは28mmである。次に、充填した型を23分の総プレス時間、20-40MPa(200～400バール)の圧力下で170～175にて加熱した(50秒×28mm)。

室温で冷ました製品の膨張を約24時間及び約95の温度の水蒸気内で(次第に80～85まで下がる)生じさせた。すべての反応はこれらの24時間で終了した。従って、硬化工程を行わなかった。

そのようにして得られる、PVCに基づく最終的なセルラー発泡ポリマー製品(A)は、表2に示される、特に驚くべきかつ興味深い特性に恵まれる。

【実施例2】

【0013】

製品(B)の調製：

実施例1で開示した同一手順に従うが、乾燥膨張工程の存在下、下表1中、(B')で示される1300kgの活性出発配合物から出発して、PVCに基づくさらなるセルラー発泡ポリマー製品(B)を得た。PVCに基づく前記最終的なセルラー発泡ポリマー製品(B)は、表2に示される機械的特性に恵まれる。

実施例1で開示した膨張工程を行う前に、室温で冷ました製品の乾燥膨張を無水雰囲気内で行い、製品を30分で75の温度にし、次いで45分で温度を98に上げてから製品を98で75分間放置した。

【実施例3】

【0014】

製品(C)の調製：

実施例2で開示した同一手順に従い、下表1中、(C')で示される1200kgの活性出発配合物から出発して、PVCに基づくさらなるセルラー発泡ポリマー製品(C)を得た。PVCに基づく前記最終的なセルラー発泡ポリマー製品(C)は、表2に示される機械的特性に恵まれる。

【実施例4】

【0015】

製品(D)の調製：

10

20

30

40

50

実施例2で開示した同一手順に従い、下表1中、(D')で示される1200kgの活性出発配合物から出発して、PVCに基づくさらなるセルラー発泡ポリマー製品(D)を得た。PVCに基づく前記最終的なセルラー発泡ポリマー製品(D)は、表2に示される機械的特性に恵まれる。

製品(D)の場合、温水及び/又は水蒸気内で約2時間及び95~98の温度で膨張を生じさせた。膨張した製品を、できる限り、冷却工程を促進するための適切な冷却手段を用いて室温で冷ました。

次に、温水及び/又は水蒸気内で40~70の温度にて、すべての反応が終了するまで硬化工程を行った。

【実施例5】

【0016】

製品(E)の調製：

実施例2で開示した同一手順に従い、下表1中、(E')で示される1000kgの活性出発配合物から出発して、PVCに基づくさらなるセルラー発泡ポリマー製品(E)を得た。PVCに基づく前記最終的なセルラー発泡ポリマー製品(E)は、表2に示される機械的特性に恵まれる。

【0017】

表1

実施例1~5の活性配合物

成分(%)	(A')	(B')	(C')	(D')	(E')
PVC	48.0	48.0	47.9	48.0	48.48
AN70/30	11.5	6	3.2	3.2	9
AZDN	4.5	3.5	3.8	3.0	3.8
ADC	0.8	0.7	0.5	0.5	0.8
CD MDI	30.7	35.5	40.5	41.2	31.9
PMDI	4	6	4	4	6
界面活性剤	0.5	0.3	0.1	0.1	-
触媒	-	-	-	-	0.02

【0018】

表1中、略語は下記材料に相当する：

PVCは、例えば商標名Vestolit P 1353 KでVestolit GmbH社によって市販されている製品のような、70のK-値(DIN ES ISO 1628-2)、125cm³/gの粘度数(DIN ES ISO 1628-2)、10に等しい水性抽出物のpH値(DIN ES ISO 1060-2)を有するポリ塩化ビニルホモポリマーである。

AN70/30は、例えば商標名Anhydride 70-30でLonzaGroup社によって市販されている製品のような、シクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸無水物及び4-メチル-ヘキサヒドロフタル酸無水物の混合物であり、シクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸無水物の濃度が約70%で、4-メチル-ヘキサヒドロフタル酸無水物の濃度が約30%である。

AZDNは、例えば商標名AZDN AでElf Atochem-Atofina社によって市販されている製品のような2,2'-アゾビス-イソブチロニトリルであり；

ADCは、例えば商標名POROFOR ADC/F-C2でLanxess社によって市販されている製品のようなアゾジカルボンアミドである。

CD MDIは、下記スキームに従って得られるウレトニイミン変性ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート(4,4'-MDI)である。

【0019】

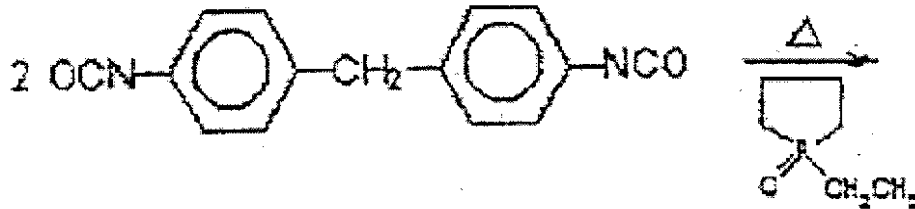
10

20

30

40

【化2】



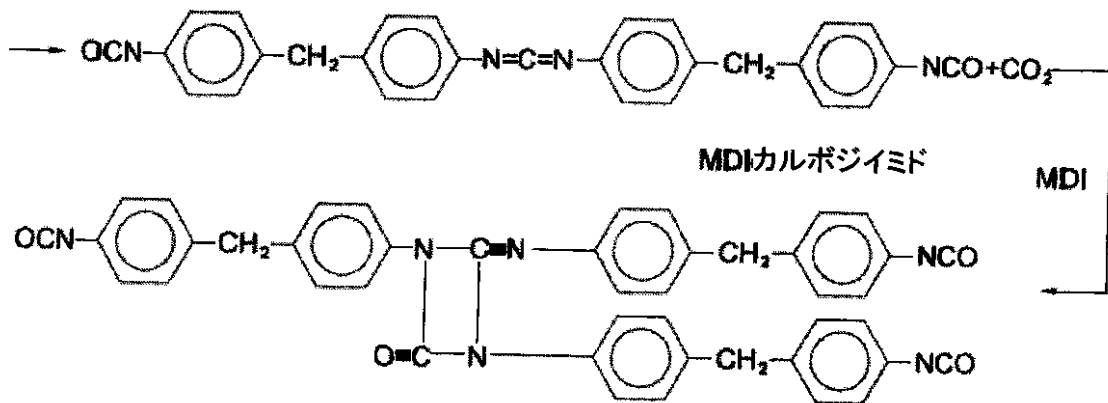
【0020】

10

(4,4'-MDI)は、100 ~ 150 の温度で、(バッチプロセスでは)ホスホリンオキシド又は(連続プロセスでは)トリエチルホスフェートによって触媒される。

【0021】

【化3】



20

【0022】

カルボジイミドがMDIと反応してウレトニミンを生成する。

結果の混合物、すなわちCD MDIは、約70%のMDIと30%のカルボジイミド/ウレトニミン混合物である。

30

CD MDIは、例えば商標名Desmodur CDでBayer AG社によって市販されている製品のような製品である。

PMDIはポリマーMDI、すなわちポリマーメチレンジフェニルジイソシアネートである。

界面活性剤は、例えば商標名DC193でAir Products社によって市販されている製品のようなシリコンポリエーテルグラフトコポリマーから成る。

実施例Eの触媒はN,N'-ジメチルベンジルアミンである。

【実施例6】

【0023】

(比較例6)

40

製品(F)の調製:

溶解槽/ミキサー内、1000kgの下記配合物を10から23 に上昇する温度(許容差1~2)で、20~25分間、混合し、この20~25分という時間の間に、粘性のペースト様生成物を得るまでPVCを他成分に添加した。

出発配合物は、9%のPMDI、15.0%のTDI(トルエンジイソシアネート)、8.0%の無水マレイン酸、80~85のK-値と4~7に等しい水性抽出物のpH値とを有する55%のポリ塩化ビニルホモポリマー、7.0%の無水フタル酸、3.6%のAZDN、1.1%のADC、0.5%のTAU(スチレン又はビニリデンモノマー)及び0.8%の CaCO_3 から成る。

次に、アルミニウム又は鋼製の型を前記ペースト様生成物で充填した。型の深さは28mmである。次に、充填した型を20-40MPa(200~400バール)の圧力下、23分の総プレス時間17

50

0～175 で加熱した(50秒×28mm)。

温水及び/又は水蒸気内で少なくとも13時間及び約95～98 の温度で膨張させた。膨張生成物を、できる限り適切な冷却手段を用いて、室温で冷まして冷却工程を促進した。

次に、温水及び/又は水蒸気内で40～70 の温度にて少なくとも2日間、すべての反応が終了するまで硬化工程を行った。

そのようにして得られた、PVCに基づくセルラー発泡ポリマー製品Fは、表2に示される特性に恵まれる。

下表2に、本発明の実施例1～5のセルラー発泡ポリマー製品及び比較例6の製品の機械的特性を開示する。

【0024】

表2

特性	測定単位	A	B	C	D	E	比較例F
公称密度 ISO 845	Kg/m ³	48	80	80	130	60	60
圧縮強さ* ASTM D 1621	MPa	0.7	1.4	1.55	3.1	1.0	0.78
圧縮モジュラス* ASTM D 1621	MPa	60	105	110	180	80	62
引張り強さ* ASTM D 1623	MPa	1.4	2.7	2.8	4.8	1.9	1.2
引張りモジュラス* ASTM D 1623	MPa	60	105	105	180	80	40
剪断強さ ASTM C 273	MPa	0.6	1.2	1.3	2.2	0.8	0.66
剪断モジュラス ASTM C 273	MPa	18	30	34	60	24	20
剪断ひずみ ASTM C 273	%	18	30	38	40	22	8.45

* 平面に垂直。すべての値を+23 で測定した。

【0025】

積層法及び密閉成形法(例えば注入)の両方を利用する大多数の複合材料用途で製品A、B及びEを使用できる。

製品A、B及びEでは、最新技術の製品に関するすべての重大な性能で主要な改良が為された。強度特性は15%～約50%上昇したが、剪断特性は先行技術の製品に対してさらに高い増加を示す。

破断への伸びは50%まで上昇し、延性も顕著に改善された。熱安定性と寸法安定性も両方とも有意な改善を示す。実際、最小の寸法変化で90 まで製品A、B及びEを処理することができる。連続操作温度は-200 ～+70 である。そのようにして得られた発泡製品を、85 までの外側スキン温度の屋外曝露のため、サンドイッチ構造で使用することができる。室温硬化のスチレンベースのエポキシ、及びポリウレタン樹脂系を使用する産業、輸送及び船舶用途の心材として製品A、B及びEを使用することができる。このような発泡製品は平坦又は曲面を持ったシート並びにキットで得られる。

製品C及びDの主な有利な特性は、世界中の産業で使用される、ポリエステル、ビニルエステル、エポキシ化合物に基づくすべてのプレプレグとの非常に高い適合性である。

製品C及びDは、このプレプレグとの非常に高い適合性(高温プレプレグと低温プレプレグの両方)によって特徴づけられる。これは、最新技術の材料に典型的な115～130 という値と比較して、170 に等しい加熱撓み温度(HDT)(DIN53424に準拠して測定)の高

10

20

30

40

50

い値によって明白に示される、低温と高温における該材料の寸法安定性のためである。このような非常に高い適合性は、発泡製品C及びDの酸性度が実質的にゼロに等しい(UNI EN ISO 2114に準拠して測定)ためでもありうる。

ポリエステル樹脂、ビニルエステル樹脂又はプレプレグとの破壊靱性剥離試験は以下の結果を与える。

製品Cは約 1000J/m^2 の剥離強さを有し、製品Dは約 1600J/m^2 の剥離強さを有し、最新技術に従う同様の密度を有する製品は、約 $650\sim 700\text{J/m}^2$ という剥離強さの値を示す。

フロントページの続き

- (51)Int.Cl. F I
 B 2 9 K 27/00 (2006.01) B 2 9 K 27:00
 B 2 9 K 75/00 (2006.01) B 2 9 K 75:00
 C 0 8 G 101/00 (2006.01) C 0 8 G 101:00
- (74)代理人 100114007
 弁理士 平山 孝二
- (74)代理人 100132447
 弁理士 小竹 理絵
- (72)発明者 ラウリ レオーネ
 イタリア イ - 3 2 1 0 0 ベルノ ヴィア ア ベティオ 4 9
- (72)発明者 アン サム シェヒー
 アメリカ合衆国 テキサス州 7 5 0 6 2 アーヴィング リッチ レーン 3 3 4 3
- (72)発明者 スティックソン ヤン ジェリー クリティアン
 スウェーデン エス - 3 1 2 3 3 ラホルム イドグレンド 3
- (72)発明者 プレサン ラファエラ
 イタリア イ - 3 1 0 4 6 オデルツォ (トレヴィソ) ヴィア アルティナーテ 9 6 / チ 2

審査官 小森 勇

(56)参考文献 特開昭 5 8 - 5 9 2 3 5 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
 C 0 8 G 1 8 / 7 6
 C 0 8 K 5 / 0 9 2
 C 0 8 K 5 / 2 9
 C 0 8 L 2 7 / 0 6
 E 0 4 B 1 / 8 0
 B 2 9 K 2 7 : 0 0
 B 2 9 K 7 5 : 0 0
 C 0 8 G 1 0 1 : 0 0