(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第5350632号
(P5350632)
(45)発行日　平成25年11月27日(2013.11.27)　(24)登録日　平成25年8月30日(2013.8.30)

(51)Int.Cl.　　F I
C08J 9/14 (2006.01)　C08J 9/14 CET
C08J 9/16 (2006.01)　C08J 9/16
C08J 9/232 (2006.01)　C08J 9/232

請求項の数 14　(全 20 頁)

(21)出願番号　特願2007-530344 (P2007-530344)
(86)(22)出願日　平成17年9月1日(2005.9.1)
(65)公表番号　特表2008-512513 (P2008-512513A)
(43)公表日　平成20年4月24日(2008.4.24)
(86)国際出願番号　PCT/US2005/031083
(87)国際公開番号　WO2006/028891
(87)国際公開日　平成18年3月16日(2006.3.16)
審査請求日　平成20年8月11日(2008.8.11)
(31)優先権主張番号　10/934,832
(32)優先日　平成16年9月3日(2004.9.3)
(33)優先権主張国　米国(US)
(31)優先権主張番号　11/016,312
(32)優先日　平成16年12月17日(2004.12.17)
(33)優先権主張国　米国(US)

(73)特許権者　500134698
パクティヴ・エルエルシー
アメリカ合衆国イリノイ州６００４５，レイク・フォレスト，ウエスト・フィールド・コート　１９００
(74)代理人　100147485
弁理士　杉村　憲司
(74)代理人　100134005
弁理士　澤田　達也
(74)代理人　100151677
弁理士　播磨　里江子
(72)発明者　ハンダ，ヤシュ・ポール
アメリカ合衆国ニューヨーク州１４５３４，ピッツフォード，コディントン・グローヴ　１６

最終頁に続く

(54)【発明の名称】蟻酸メチル系発泡剤で作った膨張及び押出熱可塑性発泡体

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
熱可塑性アルケニル芳香族ポリマーと、蟻酸メチル、炭化水素及び二酸化炭素又は１，１，１，２－テトラフルオロエタン（ＨＦＣ－１３４ａ）を含む発泡剤ブレンドとを含む膨張アルケニル芳香族ポリマー発泡体構造の調製用の膨張性重合体配合物。
【請求項２】
膨張性ビーズの形態である、請求項１に記載の膨張性重合体配合物。
【請求項３】
前記発泡剤ブレンドは、１ｍｏｌ％～９９ｍｏｌ％の蟻酸メチルを含む、請求項１に記載の膨張性重合体配合物。
【請求項４】
前記アルケニル芳香族ポリマーはポリスチレンを含む、請求項１に記載の膨張性重合体配合物。
【請求項５】
熱可塑性アルケニル芳香族ポリマーと、蟻酸メチル、炭化水素及び二酸化炭素又は１，１，１，２－テトラフルオロエタン（ＨＦＣ－１３４ａ）を含む発泡剤ブレンドとを含有する膨張性重合体配合物を調製し；
当該重合体配合物を押し出して、膨張アルケニル芳香族発泡体構造を形成することを含む、膨張アルケニル芳香族ポリマー発泡体構造を作る方法。
【請求項６】

前記膨張性重合体配合物は、膨張性ビーズの形態である、請求項５に記載の方法。
【請求項７】
前記膨張性ビーズは、下記（ａ）、（ｂ）及び（ｃ）：
（ａ）（ｉ）熱可塑性アルケニル芳香族ポリマーを溶融し；（ｉｉ）発泡剤ブレンドをアルケニル芳香族ポリマー中に混合させて混合物を形成し；（ｉｉｉ）当該混合物を押し出して膨張性ビーズを形成すること；
（ｂ）発泡剤ブレンドをアルケニル芳香族ポリマー中に溶解させること；
（ｃ）発泡剤ブレンドの存在下でアルケニル芳香族ポリマーを合成することからなる群より選択されるプロセスにより形成される、請求項６に記載の方法。
【請求項８】
前記ビーズを膨張させる工程は、
ポリマー－発泡剤ブレンド配合物をポリマー－発泡剤ブレンド配合物のガラス転移点以上の温度まで加熱すること、又は
ビーズをポリマー－発泡剤ブレンド配合物のガラス転移点以下の温度で外部圧縮応力にさらすことを含む、請求項６に記載の方法。
【請求項９】
前記膨張性ビーズから成形形状を形成する工程をさらに含む、請求項６に記載の方法。
【請求項１０】
前記発泡剤ブレンドは、１ｍｏｌ％～９９ｍｏｌ％の蟻酸メチルを含む、請求項５に記載の方法。
【請求項１１】
前記アルケニル芳香族ポリマー発泡体はポリスチレンを含む、請求項５に記載の方法。
【請求項１２】
前記アルケニル芳香族ポリマー発泡体は、１～１５　ｌｂ／ｆｔ^3（０．０１６～０．２４０ｇ／ｃｍ^3）の密度を有する、請求項５に記載の方法。
【請求項１３】
前記アルケニル芳香族ポリマー発泡体構造は、少なくとも０．５インチ（１．２７ｃｍ）の厚み及び４／インチ（１０．１６ｃｍ）以上のＲ値を有する断熱材である、請求項５に記載の方法。
【請求項１４】
前記アルケニル芳香族ポリマー発泡体構造は少なくとも８５％の独立気泡構造を有する、請求項５に記載の方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、概して、環境に優しい発泡剤を用いる発泡体、及び当該発泡体を作る方法に関する。特に、本発明は、安定な発泡体を製造する蟻酸メチル系発泡剤を用いる熱可塑性ポリマー発泡体、及び当該熱可塑性ポリマー発泡体を作る方法に関する。熱可塑性ポリマー発泡体は、発泡膨張ビーズ又は押出シートの形態である種々の包装用途及びこれらから作られる物品、及び建築材料における断熱ボードなどの断熱用途に特に適切である。
【背景技術】
【０００２】
アルケニル芳香族ポリマー（たとえばポリスチレン）又はポリオレフィンポリマー（たとえば、ポリエチレン及びポリプロピレン）から作られる熱可塑性発泡体は、広範囲な用途、特に包装材料及び断熱材料などに用いられることがわかっている。ビーズ又は約1/2インチ未満の厚みを有するシートの形態のアルケニル芳香族ポリマー発泡体は、熱い又は冷たい飲料又は食料を入れる容器（カップ、ボウル、シェル型、ピクニックチェスト）など及びデリケートであるかショックに弱い物品の搬送中の保護用の包装材料を作るために用いられるので、ビーズは熱融合されるかシートはモールド内で熱成形されて所望形状の包装材料を与える。発泡体ビーズは、手回り品を緩めに詰める材料として（as loose fil

l dunnage material）も用いられる。一般に、断熱材は約1/2インチを超える厚みで製造される。このような発泡体の断熱値は、発泡体厚み１インチ当たりの熱伝導抵抗すなわちR値として計測される。適切な断熱材は、典型的には約4.0／インチ以上のR値を有する。約0.5インチよりも大きな厚みを有する包装発泡体製品及び断熱発泡体製品は、厚板又はボードと呼ばれる。発泡体は寸法安定性であることが望ましく、この特性は厚板又はボードについてもなおさら望ましい。

【０００３】

これら及び他のポリマー発泡体は、発泡剤積載溶融樹脂が、加圧下、適切なダイを通して低圧雰囲気中に押し出される連続プロセスを用いて一般に作られる。あるいは、小さなポリマービーズ（粒子又はペレットとも呼ばれる）に発泡剤を含浸させ、次いでポリマー－発泡剤系のガラス転移点に近い温度又は当該ガラス転移点を超える温度まで迅速に加熱するか、又はポリマー－発泡剤系のガラス転移点以下の温度にて外部圧縮応力にさらす、バッチすなわち段階的プロセスを用いてもよい。

【０００４】

現在、アルケニル芳香族ポリマー（たとえば、ポリスチレン）又はポリオレフィンポリマー（たとえば、ポリエチレン又はポリプロピレン）発泡体などの熱可塑性ポリマー発泡体を作るためにより一般的に用いられている物理的発泡剤は、炭化水素、塩素化炭化水素、ヒドロクロロフルオロカーボン、ヒドロフルオロカーボン又はこれらの組み合わせである。３個以上の炭素原子を有する炭化水素は、煙霧の形成を誘発しえる揮発性有機化合物（VOC）と考えられている。さらに、数種のハロゲン化炭化水素は、いずれかのVOCであるか又は高いオゾン層破壊係数（ODP）を有するか又は有害性大気汚染物質（HAP）であり、時としてこれらのカテゴリーの１以上に含まれ得る。したがって、重合性発泡体を調製するために炭化水素及びハロゲン化炭化水素発泡剤の使用は、環境的に好ましくはなく、製造プロセスに多くの制限を与え、よって、複雑で製造コストを大幅に増加させる。たとえば、アルケニル芳香族ポリマー（たとえばポリスチレン）包装発泡体（ビーズ又はシート）は、一般にブタン又はペンタンなどのVOCを用いて作られ、断熱材は、炭化水素及びハロゲン化炭化水素などのVOC又は1－クロロ－1,1－ジフルオロエタン（HCFC－142b）などの非VOC単独又はVOC及びHAPとして分類される塩化エチルとの組み合わせを用いて作られる。したがって、重合性発泡体を調製するための発泡剤としてVOC及び／又はHAP化合物の使用を最小化するか又は完全に排除することが望ましい。

【０００５】

蟻酸メチルは非VOC（Federal Register, Volume 69, Number 228, November 29, 2004）として分類され、非HAPであり、ゼロODPを有する。米国特許6,753,357号明細書は、安定で剛性のイソシアネート／ポリオール系ポリウレタン発泡体を製造するために蟻酸メチルの使用を記載する。しかし、このようなポリウレタン発泡体は、架橋及び硬化プロセスを介して製造されるように熱硬化性であることに留意すべきである。したがって、製造された最終的なポリウレタン発泡体に発泡剤の性質により与えられた寸法安定性又は不安定性は、熱可塑性ポリマー発泡体の場合における寸法安定性又は不安定性と著しく異なる。

【０００６】

したがって、外観、機械的強度又は圧縮強度の点における製品品質及び断熱値を低下させずに安定熱可塑性発泡体を製造するために、及び費用効果的で多用途の製造プロセスを可能とする、蟻酸メチル及び環境に優しい共発泡剤、好ましくは非VOC及び／又は非HAP共発泡剤を発泡剤ブレンドの成分として用いる発泡剤に対するニーズが存在する。

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【０００７】

本発明の一実施形態によれば、熱可塑性ポリマー発泡体を作るための好ましい発泡剤は、蟻酸メチルである。発泡剤は、少なくとも１の共発泡剤をさらに含むブレンドであってもよい。共発泡剤は、物理的共発泡剤（たとえば、無機剤、炭化水素、ハロゲン化炭化水素、エーテル、エステル、アセタール、アルカノール、炭酸塩、アミン、ケトン又はこれ

らの任意の組み合わせ）、化学的共発泡剤又はこれらの組み合わせのいずれかである。好ましい実施形態において、熱可塑性ポリマー発泡体構造は、アルケニル芳香族ポリマー発泡体構造である。より好ましい実施形態において、アルケニル芳香族ポリマー発泡体は、膨張ポリスチレン発泡体構造（EPSともいう）又は押出ポリスチレン発泡体構造（XPSともいう）であり、これらのいずれも包装用発泡体及び断熱用発泡体として用いることができる。好ましい実施形態の発泡剤は100%蟻酸メチルを含むか、又は発泡剤は蟻酸メチル及び１以上の共発泡剤の任意の組み合わせを含むブレンドであってもよい。包装用発泡体にとって、好ましい共発泡剤は炭化水素、より好ましくは４個又は５個の炭素原子を含む炭化水素、ハロゲン化炭化水素、エーテル、アルカノール、ケトン又はこれらの任意の組み合わせである。断熱材にとって、特に厚板又はボードとして、好ましい共発泡剤は炭化水素、より好ましくは４個又は５個の炭素原子を含む炭化水素、1,1,1,2－テトラフルオロエタン（HFC－134a）、1－クロロ－1,1－ジフルオロエタン（HCFC－142b）又はこれらの任意の組み合わせである。一般に、発泡体シート又はビーズは、約0.5インチ未満の厚みを有し、断熱材ボードは、少なくとも約0.5インチ、好ましくは約0.5インチ～約3インチの厚みを有し、約4.0／インチ以上のR値を有する。

【０００８】

別の実施形態によれば、膨張性重合体配合物は、膨張熱可塑性ポリマー発泡体構造を調製するために用いられる。配合物は、熱可塑性ポリマー及び発泡剤を含み、発泡剤は蟻酸メチルを含む。発泡剤は、少なくとも１の共発泡剤をさらに含むブレンドであってもよい。共発泡剤は、物理的共発泡剤（たとえば、無機剤、炭化水素、ハロゲン化炭化水素、エーテル、エステル、アセタール、アルカノール、炭酸塩、アミン、ケトン、水又はこれらの任意の組み合わせ）、化学的共発泡剤又はこれらの組み合わせのいずれかである。好ましい実施形態において、熱可塑性ポリマー発泡体構造はアルケニル芳香族ポリマー発泡体構造である。より好ましい実施形態において、アルケニル芳香族ポリマー発泡体は膨張ポリスチレン発泡体構造（EPS）である。好ましい実施形態の発泡剤は100%蟻酸メチルを含むか、又は発泡剤は蟻酸メチル及び１以上の共発泡剤の任意の組み合わせを含むブレンドであってもよい。包装用発泡体にとって、好ましい共発泡剤は炭化水素、より好ましくは、４個又は５個の炭素原子を有する炭化水素、ハロゲン化炭化水素、エーテル、アルカノール、ケトン又はこれらの任意の組み合わせであり、断熱材にとって、特に厚板又はボードとして好ましい共発泡剤は炭化水素、より好ましくは４個又は５個の炭素原子を有する炭化水素、1,1,1,2－テトラフルオロエタン（HFC－134a）、1－クロロ－1,1－ジフルオロエタン（HCFC－142b）又はこれらの任意の組み合わせである。好ましい実施形態において、配合物は膨張性ビーズの形態である。

【０００９】

別の実施形態によれば、熱可塑性ポリマー発泡体構造は、熱可塑性ポリマーを溶融し、有効量の発泡剤を混合し（たとえば、溶解、含浸又は封入）、圧縮された混合物を適切なダイを通して低圧ゾーンに押し出して発泡体シート又はボードを形成するか、又は低温ゾーンに押し出して膨張性ビーズを形成する。この実施形態の別の側面において、膨張性ビーズは有効量の発泡剤を熱可塑性ポリマー中に溶解させることによって調製される。別の側面において、膨張性ビーズは、発泡剤をポリマー中に溶解させるか、含浸させるか又は封入するために発泡剤の存在下でポリマーを合成することによって調製される。ポリマーは、ペレット形態、好ましくは約0.1インチ×0.1インチの寸法のペレット、ビーズ又は粒子形態であってもよい。膨張発泡体構造は、次いで、膨張性ビーズをポリマー－発泡剤配合物のガラス転移点近辺の温度又はそれ以上まで迅速に加熱することによって得られ、そのまま用いられてもよく又は所望の形状及び厚みまでさらに圧縮成型されてもよい発泡体ビーズを形成する。別の側面において、膨張発泡体構造は、ビーズをポリマー－発泡剤配合物のガラス転移点までの温度にて外部圧縮応力にさらすことによって得られる。熱可塑性ポリマー発泡体構造を作るために好ましい発泡剤は、蟻酸メチルである。発泡剤は、少なくとも１の共発泡剤をさらに含むブレンドであってもよい。共発泡剤は、物理的共発泡剤（たとえば、無機剤、炭化水素、ハロゲン化炭化水素、エーテル、エステル、アセター

ル、アルカノール、炭酸塩、アミン、ケトン、水又はこれらの任意の組み合わせ）、化学的共発泡剤又はこれらの組み合わせのいずれかである。好ましい実施形態において、熱可塑性ポリマー発泡体構造はアルケニル芳香族ポリマー発泡体構造である。より好ましい実施形態において、アルケニル芳香族ポリマー発泡体は、膨張ポリスチレン発泡体構造（EPS）又は押出ポリスチレン発泡体構造（XPS）であり、いずれも包装用発泡体及び断熱用発泡体として用いることができる。好ましい実施形態の発泡剤は100%蟻酸メチルを含むか、又は発泡剤は蟻酸メチル及び１以上の共発泡剤の任意の組み合わせをさらに含むブレンドであってもよい。包装用発泡体にとって、好ましい共発泡剤は炭化水素、より好ましくは４個又は５個の炭素原子を有する炭化水素、ハロゲン化炭化水素、エーテル、アルカノール、ケトン又はこれらの任意の組み合わせである。断熱材にとって、特に厚板又はボードとして、好ましい共発泡剤は、炭化水素、より好ましくは４個又は５個の炭素原子を有する炭化水素、1,1,1,2－テトラフルオロエタン（HFC－134a）、1－クロロ－1,1－ジフルオロエタン（HCFC－142b）又はこれらの任意の組み合わせである。一般に、発泡体シート又はビーズは約0.5インチ未満の厚みを有し、断熱材ボードは少なくとも約0.5インチ、好ましくは約0.5インチ～約3インチの厚みを有し、約4.0／インチ以上のR値を有する。

【００１０】

本発明の方法によれば、熱可塑性ポリマー発泡体構造は、熱可塑性ポリマーを溶融させ、有効量の発泡剤を混合（たとえば溶解、含浸又は封入）し、圧縮された混合物を適切なダイを通して低圧ゾーンに押し出して発泡体シート又はボードを形成するか、又は低温ゾーンに押し出して膨張性ビーズを形成することによって調製される。この実施形態の別の側面において、膨張性ビーズは、有効量の発泡剤を熱可塑性ポリマー中に溶解させることによって調製される。さらなる側面において、膨張性ビーズは、発泡剤をポリマー中に溶解、含浸又は封入させるように、発泡剤の存在下でポリマーを合成することによって調製される。ポリマーは、ペレット、好ましくは約0.1インチ×0.1インチの寸法のペレット、ビーズ又は粒子の形態でよい。膨張発泡体構造は、次いで、ポリマー－発泡剤配合物のガラス転移点近辺又はそれ以上の温度まで膨張性ビーズを迅速に加熱することによって得られ、そのまま用いられるか又は所望の形状及び厚みにさらに圧縮成形されてもよい発泡ビーズを形成する。別の側面において、膨張発泡体構造は、ビーズをポリマー－発泡剤配合物のガラス転移点までの温度にて外部圧縮応力にさらすことによって得られる。熱可塑性ポリマー発泡体構造を作るために好ましい発泡剤は蟻酸メチルである。発泡剤は、少なくとも１の共発泡剤をさらに含むブレンドであってもよい。共発泡剤は、物理的共発泡剤（たとえば、無機剤、炭化水素、ハロゲン化炭化水素、エーテル、エステル、アセタール、アルカノール、炭酸塩、アミン、ケトン、水又はこれらの任意の組み合わせ）、化学的共発泡剤又はこれらの組み合わせのいずれかである。好ましい実施形態において、熱可塑性ポリマー発泡体構造はアルケニル芳香族ポリマー発泡体構造である。より好ましい実施形態において、アルケニル芳香族ポリマー発泡体は、膨張ポリスチレン発泡体構造（EPS）又は押出ポリスチレン発泡体構造（XPS）であり、いずれも包装用発泡体及び断熱用発泡体として用いることができる。好ましい実施形態の発泡剤は100%蟻酸メチルを含むか又は発泡剤は蟻酸メチル及び１以上の共発泡剤の任意の組み合わせをさらに含むブレンドであってもよい。包装用発泡体にとって、好ましい共発泡剤は、炭化水素、より好ましくは４個又は５個の炭素原子を有する炭化水素、ハロゲン化炭化水素、エーテル、アルカノール、ケトン又はこれらの任意の組み合わせである。断熱材にとって、特に厚板又はボードとして、好ましい共発泡剤は、炭化水素、より好ましくは４個又は５個の炭素原子を有する炭化水素、1,1,1,2－テトラフルオロエタン（HFC－134a）、1－クロロ－1,1－ジフルオロエタン（HCFC－142b）又はこれらの任意の組み合わせである。一般に、発泡体シート又はビーズは約0.5インチ未満の厚みを有し、断熱材ボードは少なくとも約0.5インチ、好ましくは約0.5インチ～約3インチの厚みを有し、約4.0／インチ以上のR値を有する。

【００１１】

本発明の方法により得られるポリマー発泡体構造は、好ましくは実質的に独立気泡構造及び寸法安定構造である。好ましい実施形態において、アルケニル芳香族発泡体構造はポ

リスチレンポリマーを含む。

【００１２】

本発明の配合物及び本発明の方法は、環境に優しい非VOC及び非HAP種を含む発泡剤を用いるので、現在使用されている発泡剤と比較して顕著な利点を呈する。

【実施形態の説明】

【００１３】

本発明は種々の変形及び代替形が可能であるが、本発明の特定の実施形態を図面での例示により示し、以下詳細に説明する。しかし、これらは本発明を開示された特定の形態に限定するものではなく、特許請求の範囲によって規定される発明の範囲を逸脱しないすべての変形例、均等物及び代替例を含むものであることは理解されたい。

【００１４】

発泡剤の有効性は、ポリマー中への溶解性、及び溶液が押出器（押出体を与えるため）に取り付けられているダイを出る際又は発泡剤積載ポリマーが迅速に加熱される際などポリマー－発泡剤溶液が熱力学的不安定性に晒される際のポリマー－発泡剤溶液を膨張させる能力に依存する。ポリマー－発泡剤溶液の膨張は、熱可塑性ポリマーのガラス転移点Tgと発泡剤の沸点Tbとの差に依存する。一般に、発泡剤のポリマー中への溶解性は、TgとTbとの差（Tg－Tb）に依存し、差が小さいほど溶解性は高い。揮発性はTbと逆相関するから、温度及び圧力の同じ条件では、より低い揮発性の発泡剤と比べて、より高い揮発性の発泡剤がより低い溶解性を有するであろうことは理解される。より低い揮発性の発泡剤とより高い揮発性の発泡剤とをブレンドすることによって、最適な溶解性及び膨張性を有する発泡配合物を開発することができる。さらに、現在使用されているVOC又はHAP発泡剤と同様の揮発性の非VOC及び非HAP発泡剤をブレンドすることによって、溶解性及び膨張性を犠牲にすることなく、放出物を削減することができる。

【００１５】

本発明の発泡体及び方法は、安定な熱可塑性ポリマー発泡体を達成するために発泡剤を用いる。本発明で用いる好ましい発泡剤は、非VOC及び非HAPであり、ゼロODPを有する蟻酸メチルを含む。よって、HAPを排除し、製造プロセスからの煙霧形成の可能性を最小化して得られる発泡体は、環境に優しいばかりでなく、現在使用されている発泡剤組成物及びプロセスの欠点の多くを回避する。ゆえに、蟻酸メチル単独又は同様の環境的属性及び低熱伝導性を有する１以上の適切な発泡剤との組み合わせは、現在使用されている発泡剤に関連する有害な環境的影響（ODP、HAP、VOC）を除外する助けとなり得る。

【００１６】

本発明に従って発泡され得る樹脂としては、アルケニル芳香族ポリマー、ポリオレフィン類、ポリカーボネート類、ポリアクリレート類その他の溶融処理可能な熱可塑性ポリマーを挙げることができる。用語「熱可塑性ポリマー」とは、非晶質及び半結晶質ポリマーを含む。非晶質熱可塑性ポリマーの例としては、限定されるものではないが、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリ（メチルメタクリレート）及びポリ（フェニレンオキサイド）を挙げることができる。半結晶質熱可塑性ポリマーの例としては、限定されるものではないが、ポリエチレン、ポリプロピレン、シンジオタクチック－ポリスチレン、ポリ（エチレンテレフタレート）を挙げることができる。

【００１７】

本発明の好ましい実施形態は、アルケニル芳香族ポリマーに関する。本明細書で用いる用語「アルケニル芳香族ポリマー」とは、スチレン、又はα－メチルスチレン、o－、m－及びp－メチルスチレン、α－エチルスチレン、o－、m－、p－エチルスチレン、2,4－ジメチルスチレン、α－ビニルキシレン、ビニルトルエンなどのスチレン同族体などを含む直鎖構造中の二重結合だけでオレフィン基に結合しているアリール基を含む芳香族炭化水素分子のポリマーを含む。アルケニル芳香族ポリマーは、スチレン又はスチレン同族体のホモポリマー（一般にポリスチレンともいう）、スチレンのコポリマー及びゴム強化ポリスチレン（一般に、高衝撃（ハイインパクト：high impact）ポリスチレン、HIPSともいう）をも含む。スチレンコポリマーに関して、コモノマーは、一般に、共役1,3－ジエン

類、たとえばブタジエン、イソプレンなどのエチレン性不飽和物質、α－β－不飽和モノカルボン酸及びこれらの誘導体、たとえばアクリル酸、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、2－エチルヘキシルアクリレート、及びメタクリル酸の対応するエステル、アクリルアミド、メタクリルアミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどであってよい。所望により、スチレンポリマーと他のポリマーとのブレンド、たとえば、スチレンポリマーとポリフェニレンオキサイドとのブレンドを用いることもできる。好ましくは、コポリマーは、主成分としてスチレン、たとえば約50wt%を超えるスチレン、より好ましくは75%を超えるスチレンを含む。

【００１８】

発泡剤は、約1mol%～約100mol%の蟻酸メチルを含む。一実施形態において、発泡剤は100mol%の蟻酸メチルを含む。しかし、別の実施形態において、発泡剤は100mol%未満の蟻酸メチルを含み、さらに少なくとも１の共発泡剤を含むブレンドである。１よりも多い共発泡剤を発泡剤ブレンド中に用いることができると考えられる。このような共発泡剤は、物理的共発泡剤、化学的共発泡剤又はこれらの組み合わせでよい。発泡剤ブレンドの組成は、調製されつつある発泡構造に依存する。一実施形態において、発泡構造がシート又は膨張性ビーズである場合、発泡剤ブレンドは約1mol%～約100mol%の蟻酸メチルを含む。しかし、別の実施形態において、発泡構造が膨張性ビーズ、シート、ボード又は厚板である場合、発泡剤ブレンドは約1mol%～約99mol%の蟻酸メチルと少なくとも１の共発泡剤とを含む。このような共発泡剤は、物理的共発泡剤、化学的共発泡剤又はこれらの組み合わせでよい。共発泡剤は、一般に、純粋な蟻酸メチルと比較して素早く膨張するか又は同等の膨張特性を有する。共発泡剤は、有機化合物又は無機化合物でよい。好ましくは、共発泡剤は非VOCである。さらに好ましくは、共発泡剤は非HAPである。より好ましくは、共発泡剤は非VOC及び非HAPの両者である。物理的共発泡剤の非限定的な例としては、限定されるものではないが、無機剤、有機剤（たとえば、炭化水素、ハロゲン化炭化水素、エーテル、エステル、アセタール、アルカノール、炭酸塩、アミン及びケトン）又はこれらの任意の組み合わせを挙げることができる。

【００１９】

適切な無機物理的共発泡剤としては、限定されるものではないが、二酸化炭素、水、空気、窒素、アルゴン、キセノン、六フッ化硫黄、亜酸化窒素、アンモニア、四フッ化ケイ素、三フッ化窒素、三フッ化ホウ素及び三塩化ホウ素又はこれらの任意の組み合わせを挙げることができる。現在好ましい一実施形態において、無機剤は、二酸化炭素、窒素、アルゴン、空気などの無機ガスである。現在好ましい無機ガスは二酸化炭素である。別の現在好ましい実施形態において、無機剤は水である。

【００２０】

本発明で用いることができる有機物理的共発泡剤の例としては、限定されるものではないが、炭化水素、ハロゲン化炭化水素、エーテル、エステル、アセタール、炭酸塩、アルカノール、アミン及びケトンなどの極性基を有する流体及びこれらの組み合わせを挙げることができる。炭化水素の例としては、限定されるものではないが、メタン、エタン、プロパン、シクロプロパン、ノルマル－もしくはイソ－ブタン、シクロブタン、ネオペンタン、ノルマル－もしくはイソ－ペンタン及びシクロペンタン又はこれらの任意の組み合わせを挙げることができる。現在好ましいハロゲン化炭化水素の例としては、限定されるものではないが、フッ化メチル、ジフルオロメタン（HFC－32）、トリフルオロメタン（HFC－23）、パーフルオロメタン、クロロジフルオロメタン（HCFC－22）、塩化メチレン、塩化エチル、フッ化エチル、1,2－ジフルオロエタン（HFC－ 152）、1,1－ジフルオロエタン（HFC－152a）、1,1,1－トリフルオロエタン（HFC－143a）、1,1,1,2－テトラフルオロエタン（HFC－134a）、ペンタフルオロエタン（HFC－125）、パーフルオロエタン、1,1－ジクロロ－1－フルオロエタン（HCFC－141b）、1－クロロ－1,1－ジフルオロエタン（HCFC 142b）、1,1－ジクロロ－2,2,2－トリフルオロエタン（HCFC－123）及び1－クロロ－1,2,2,2－テトラフルオロエタン（HCFC－124）、ジフルオロプロパン、1,1,1－トリフルオロプロパン、1,1,1,3,3－ペンタフルオロプロパン（HFC－245fa）、1,1,1,2,3,3－ヘキサ

フルオロプロパン（HFC－236ea）、1,1,1,2,3,3,3－ヘプタフルオロプロパン（HFC－227ea）、パーフルオロプロパン、2,2,4,4,4－ペンタフルオロブタン（HFC－365mfc）、パーフルオロブタン、パーフルオロシクロブタン及びフッ化ビニル又はこれらの任意の組み合わせを挙げることができる。極性基を有する流体としては、限定されるものではないが、ジメチルエーテル、ビニルメチルエーテル、メチルエチルエーテル、ジメチルフルオロエーテル、ジエチルフルオロエーテル及びパーフルオロテトラヒドロフランなどのエーテル；ジメチルアミン、トリメチルアミン及びエチルアミンなどのアミン；アセトン及びパーフルオロアセトンなどのケトン；蟻酸エチル及び酢酸メチルなどのエステル；メチラールなどのアセタール；ジメチルカーボネートなどの炭酸塩；エタノール及びイソプロパノールなどのアルカノール又はこれらの任意の組み合わせを挙げることができる。現在好ましい有機物理的共発泡剤は、４個又は５個の炭素原子を含む炭化水素、HCFC－142b及びHFC－134aである。

【００２１】

化学的共発泡剤は、化学反応を受ける化合物であり、たとえば分解してCO_2又はN_2及びCOなどの無機ガスを発生する。適切な化学的共発泡剤の非限定的な例としては、アゾジカルボンアミド、アゾジイソブチロニトリル、ベンゼンスルホニルヒドラジド、4,4'－オキシビス（ベンゼンスルホニルヒドラジド）、p－トルエンスルホニルセミカルバジド、バリウムアゾジカルボキシレート、N,N'－ジメチル－N,N'－ジニトロソテレフタルアミド、トリヒドラジノトリアジン及び他のアゾ、N－ニトロソ、カルボネート及びスルホニルヒドラジドを挙げることができる。加熱されるとガスに分解する種々の酸／重炭酸塩混合物もある。たとえば、HYDROCEROL（登録商標）の名前で販売されているクエン酸及び重炭酸ナトリウム固体の混合物を化学的共発泡剤として用いることができる。

【００２２】

熱可塑性ポリマー発泡体構造を調製するために用いられる重合体配合物中の発泡剤の総量は、発泡剤がポリマー中に溶解する温度及び圧力、用いられる発泡剤の化学特性及び熱物理特性、発泡物品の所望の密度及び断熱値、質量と強度の比率、圧縮強度などの関連する特性に依存する。重合体配合物又は発泡配合物は、本明細書において、発泡剤、ポリマー樹脂及び任意の添加剤を含むものとして定義される。約1～約15lb/ft^3の密度を有する発泡体にとって、配合物は、典型的には約18～約1wt%の発泡剤を含む。

【００２３】

本発明において用いられる発泡剤は100%蟻酸メチルを含むか、又は発泡剤は、物理的共発泡剤、化学的共発泡剤又はこれらの組み合わせでよい１以上の共発泡剤との組み合わせでの99mol%未満の蟻酸メチルを含むブレンドでもよい。発泡剤ブレンドは、一般に約1mol%～約99mol%の蟻酸メチル、たとえば約5mol%～約75又は80mol%の蟻酸メチル又は約20mol%～約80mol%の蟻酸メチルを含む。発泡剤ブレンドは、より典型的には約20又は25mol%～約60mol%の蟻酸メチルを含む。特に、発泡剤ブレンドは、好ましくは約20又は25mol%～約50mol%の蟻酸メチルを含む。

【００２４】

仮にあるとすれば、発泡剤ブレンドは、一般に少なくとも約20又は25mol%の共発泡剤を含む。発泡剤ブレンドは、より典型的には約80又は75mol%～約40mol%の共発泡剤を含む。特に、発泡剤ブレンドは、好ましくは約80又は75mol%～約50mol%の共発泡剤を含む。

【００２５】

たとえば、本発明の好ましい実施形態によれば、発泡剤ブレンドは約30mol%～約50mol%の蟻酸メチル及び約70mol%～約50mol%の共発泡剤を含む。

気泡形成を調節する能力、モホロジー及び発泡物品の性能特性などの利点のために、重合性発泡配合物中に、成核剤又はこのような剤の組み合わせを用いることができる。用いられる成核剤の量は、所望の気泡寸法、所与の発泡剤ブレンド及び所望の発泡体密度及び発泡物品の性能特性に依存する。成核剤は、一般に、ポリマー樹脂配合物の約0.02～約2.0wt%の量で添加される。

【００２６】

考えられる成核剤としては、クレイ、タルク、シリカ及び珪藻土などの無機物質（小さい粒子状形態、好ましくは高いアスペクト比（>20）及びマイクロメーター乃至サブマイクロメーターの範囲の粒子寸法を有する）を挙げることができる。たとえば、タルクは、ポリマー配合物の約0.25～約2.0wt%で用いることができる。成核剤の他の例としては、昇温された温度にて分解又は反応して二酸化炭素及び／又は窒素などのガスを導き出す有機成核剤を挙げることができる。一例は、ポリカルボン酸のアルカリ金属塩と炭酸塩又は重炭酸塩の組み合わせである。ポリカルボン酸のアルカリ金属塩の例としては、限定されるものではないが、2,3－ジヒドロキシ－ブタン二酸のモノナトリウム塩（一般に、酒石酸水素ナトリウムという）、ブタン二酸のモノカリウム塩（一般に、コハク酸水素カリウムという）、2－ヒドロキシ－1,2,3－プロパントリカルボン酸の三ナトリウム塩及び三カリウム塩（一般に、それぞれクエン酸ナトリウム及びクエン酸カリウムという）及びエタン二酸の二ナトリウム塩（一般に、シュウ酸ナトリウムという）又は2－ヒドロキシ－1,2,3－プロパントリカルボン酸などのポリカルボン酸を挙げることができる。炭酸塩又は重炭酸塩の例としては、限定されるものではないが、炭酸ナトリウム、重炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、重炭酸カリウム及び炭酸カルシウムを挙げることができる。

【００２７】

異なる成核剤の混合物を本発明に添加してもよいことは予測される。より望ましい成核剤としては、タルク、結晶シリカ及びクエン酸及び重炭酸ナトリウムの化学量論的混合物（1～100％濃度を有する化学量論的混合物で、キャリアは適切ポリマーである）を挙げることができる。タルクは、キャリア又は粉末形態で添加されてもよい。

【００２８】

所望により、難燃剤もまた本発明に用いることができる。難燃剤の非限定的例としては、臭素化合物、クロロパラフィン類及び他の塩素化合物、三酸化アンチモン及びアルミナ三水和物を挙げることができる。

【００２９】

さらに、所望により、発泡体を作る際に、充填剤、着色剤、光及び熱安定化剤、抗酸化剤、酸スカベンジャー、安定性調節剤、加工助剤、押出助剤及び発泡添加剤を用いることができる。

【００３０】

種々の適切な押出システム又は発泡剤をポリマー中に溶解させるために当該分野で知られている他の方法を本発明に従って用いることができる。適切なシステム及び方法の一例としては、たとえば、慣用的な２個の押出器タンデムシステム（各押出器が単軸である）を挙げることができる。あるいは、第１押出器が二軸で第２押出器が単軸である２個の押出器タンデムシステムを本発明の発泡体物品を押し出すために用いることができる。正確な冷却機能を有する単軸押出器もまた本発明で用いることができる。

【００３１】

本発明の一プロセスによれば、熱可塑性ポリマーペレット（たとえばポリスチレン）をタルクなどの成核剤と混合する。これらの物質を押出器のホッパーに連続的に供給する。供給された混合物は、成分が混合され、圧縮され、加熱され、溶融形態に変換されながら、押出器のバレル内のスクリューにより前方に搬送される。溶融形態への変換は、発泡剤が添加される注入ゾーンに到達する前に起こる。本発明の発泡剤は、ポリマーが溶融状態にあるポイント（すなわち、供給ゾーンを超えたポイント）で、ポリマー配合物に注入されてもよい。発泡剤ブレンドの各成分は、個々に注入されても任意の順番で逐次的又は同時にポリマー溶融物に注入されてもよい。あるいは、発泡剤ブレンドの成分は、予め混合して、ブレンドをポリマー溶融物中に注入してもよい。２個の押出器タンデムシステムを用いる場合には、発泡剤を第１又は第２押出器のいずれかに注入しても、あるいは配合物の数種の成分を第１押出器に注入して、残りの成分を第２押出器に注入してもよい。

【００３２】

発泡剤を注入した後、押出器内の種々の成分を連続的に混合して、ポリマー及び発泡剤の均質溶液を確実に作る。次いで、融解溶液を冷却ゾーンに搬送し、追加の混合を生じさ

せる。冷却後、溶液の発泡を防止又は阻止する温度及び圧力に維持されている保持ゾーンに溶液を押し出す。保持ゾーンは、（a）大気圧などのより低い圧力のゾーンに開口しているオリフィスを有する出口ダイと、（b）保持ゾーン内で発泡性溶液を乱さずにオリフィスを閉鎖するための手段と、（c）発泡性溶液を保持ゾーンから排出させる開口手段とを有する。保持ゾーンの一例は、米国特許4,323,528号明細書（内容は本願明細書に援用する）に記載されている。保持ゾーンが用いられるか否かに関わらず、溶液は次いでダイを通して、大気圧などのより低い圧力ゾーンに押し出される。出口にて、押出物は発泡させられるか又は低温まで迅速に冷却され（たとえば、押出物を水などの熱交換流体と接触させることにより）、固化された押出物は、所望により後で発泡体構造に膨張され得る小さなビーズに切断される。

【００３３】

ポリスチレンなどのアルケニル芳香族ポリマーに適用されるような一実施形態によれば、２個の押出器タンデムシステム10は、図１に示すように本発明の発泡体物品（たとえば、シート）を押し出すために、又は図２に示すように膨張性ビーズを作るために用いることができる。ポリマー樹脂ペレットは、１以上の添加剤（たとえば成核剤）と混合されて、第１押出器13のホッパー11に連続的に供給される供給混合物を形成する。供給混合物は、発泡剤－注入ゾーンに到達する前に供給成分が混合され、圧縮され、加熱され、溶融されながら、第１押出器のバレル内の螺旋形スクリューによって前方に搬送される。発泡剤はポイント15にて添加される。よって、本発明の発泡剤は、ポリマーが溶融状態で存在する供給ゾーンを超えたポイントにて注入される。所望により、発泡剤は、供給ゾーンを超えた他の位置で注入されてもよく、第２押出器内へ注入されてもよい。

【００３４】

発泡剤の注入に続いて、成分は第１押出器13内で連続的に混合される。例示的実施形態の第１押出器13の出口圧力は、一般に約1500～約4000psiの範囲にある。例示的実施形態の第１押出器13の温度は、一般に約390～約475°Fの範囲にある。混合物は、発泡剤が溶液中に残るために十分高い圧力で、中空アダプタ区域17を通して冷却された第２タンデム押出器19まで逐次的に通過する。融解混合物は、冷却された第２押出器の長さ方向に沿って通過し、低い剪断で追加の冷却及び混合が生じる。例示的実施形態の第２押出器19の出口圧力は、一般に約1000～約2500psiの範囲にある。例示的実施形態の第２押出器19からの押出物の温度は、一般に約240～約320°Fの範囲にある。一般に、第１押出器の温度は、ポリマー及び任意の有機添加剤を溶融させ、効果的な混合を促進するために十分であるべきである。第２押出器内の温度及び圧力は、成分の均質溶液を溶融状態に維持するに十分であるべきである。記載されている温度、圧力及び他の条件は、プロセスに用いられる熱可塑性ポリマーの特性に依存して変動し得ることは理解される。用いられるべき特定の条件は、当業者には自明である。

【００３５】

図１に示されているように、発泡体シートを作るために、溶融物は次いで低圧ゾーン内の環状ダイ21を通して長尺泡又はチューブ23の形態で絞り出され、発泡ポリマーは冷却及びサイジングドラム25の円筒状表面全体に引き出され、細長く切られてシートストック27を形成し、１以上の巻き取りリール29上に取り出される。

【００３６】

あるいは、図２に示すように、膨張性重合体ビーズを作るために、溶融物はストランド又はロッドダイ28を通して、水などの熱移動流体32を含有する低温ゾーン30に絞り出される。この態様において、膨張又は発泡することなしに、融解溶液は通常は直径約0.1インチのストランドに固化される。連続ストランドは、次いでチョッパー34又は任意の他の切断装置を通して進み、ペレット（典型的には0.1インチ×0.1インチ）に切断され、いわゆる膨張性ビーズ36を形成する。

【００３７】

別の実施形態において、図２に示されている連続溶融プロセスを用いる代わりに、飽和限界までの時間をかけて圧力容器内で固体状態にあるポリマーペレットを発泡剤に暴露す

ることによって、膨張性ビーズを発泡剤と一緒に調製することができる。この飽和工程は、わずかに昇温された温度にて実施され、固体ペレット中への発泡剤の含浸を促進させる。しかし、温度は、含浸されたペレットを一緒に貼り付けるほど高すぎてはいけない。また別の方法において、発泡剤の含浸は、発泡剤の存在下で、発泡剤をポリマー中に溶解させ、含浸させ又は封入するように、ポリマー合成を行うことによって達成することができる。

【００３８】

任意の方法で製造された膨張性ビーズは、次いで、図３工程2に示されるように、たとえば含浸されたペレットを蒸気と接触させることによるなど、ビーズをポリマー－発泡剤系のTg近辺又はTgを超える温度まで迅速に加熱することによって、発泡する。含浸されたペレットは、米国特許6,080,798号明細書（内容は本願明細書に援用する）に記載されているように、機械的圧力（圧縮応力）をかけて核生成及び気泡の成長を誘導することによって、Tg以下の温度で発泡することもできる。用いられる方法にかかわらず、ビーズは迅速に膨張させられて発泡体ビーズを形成し（工程2）、次いでたとえばビーズを大気温度まで冷却することによって周囲熟成にかけられ（工程3）、空気を発泡したビーズ内に拡散させて、寸法を安定化させる。これらのビーズは、工程4に示されているように、たとえば緩く詰められた包装のためなどに用いることができる。あるいは、膨張して熟成されたビーズは、工程5に示されているように、加熱されたモールド（型）内で一緒に熱融合して、カップ、プレート、モールド包装、容器、厚板又はボードなどの種々異なる形状の製品を形成することもできる。さらなる膨張を提供する空気及び膨張ビーズ内の残留発泡剤とのモールド成形操作の間に、さらなる密度減少が生じる。

【００３９】

また別の形状において、図４に示すように、発泡性配合物は、平ダイ20などの異なる形状のダイを通して絞り出され、ボード又は厚板24の形態に膨張させられる。膨張する押出物22は、１セットのローラー26により前方に移動させられ、ボード又は厚板24として現出する前に、付形装置までさらに送られてもよい。

【００４０】

用いられる物質及びプロセスに依存して、得られる発泡体物品は、ビーズ、シート、ボード、厚板などであってもよい。発泡体ビーズは、さらにモールド成形されてシート、厚板又はボードを形成するか、又は種々の形状、寸法及び厚みの物品を形成する。製造された物品がシートである場合、シートの厚みは約0.5インチまでとすることができる。製造された物品が厚板又はボードである場合、厚みは一般に約0.5インチ以上であり、好ましくは0.5インチ～3インチの間である。

【００４１】

熱可塑性ポリマー発泡体シートの調製のために、環状ダイを用いることが好ましい。環状ダイを通しての押出により製造された物品は、一般に約0.5インチ未満の厚みであり、好ましくは約0.125～約0.438インチの厚みである。熱可塑性ポリマー発泡体ボード、たとえば断熱ボードの調製のために、平ダイを用いることが好ましい。平ダイを通しての押出により製造された物品は、一般に少なくとも約0.5インチの厚みである。たとえば、好ましい実施形態において、断熱材料にとって、厚みは約0.5～約3インチである。このようなボードは、たとえば、断熱ボード又は厚板などの断熱物質として特に有用である。用いられるダイ又は製造される発泡体のタイプにかかわらず、押し出された発泡体は、熱及び／又は真空を与えることによって、さらに押出又は密度減少を受けることができる。

【００４２】

発泡体ビーズ、シート及びボード又は厚板は、そのまま用いることも、当該分野で公知のように、他の形状に切断することも、熱及び圧力を与えてさらに付形することも、所望の寸法及び形状の付形物品に機械加工又は形成することもできる。

【００４３】

用いられる物質及びプロセスに依存して、得られる発泡物品は、一般に約1～約15lb/ft^{3}の密度を有し、さらなる密度減少熱及び／又は真空を与えることによる二次的膨張によ

り達成される。これは、典型的には発泡ビーズにおいて1.0lb/ft^{3}未満の密度が達成される際に見られる。発泡シートは、典型的には約2.0～約9.0lb/ft^{3}の密度を有し、一方、断熱目的で用いられる発泡ボードは、典型的には約1.5～約3.5lb/ft^{3}の密度を有する。さらに、本発明の好ましい実施形態によれば、得られる発泡物品は、実質的に独立気泡構造を有し、本明細書において、約85%よりも多い独立気泡、より典型的には約95%よりも多い独立気泡を有するものとして定義される発泡体である。あるいは、本発明の別の側面によれば、得られる発泡物品は、15%以上の開放気泡、たとえば、20%、25%、30%又はそれ以上の開放気泡を有するように形成されてもよい。さらに、得られる発泡体構造は、発泡体ビーズ及びシートについて１インチ当たり少なくとも約25個、30個、35個、40個、45個又は50個の気泡、押出ボードについて１インチ当たり少なくとも約50個、55個、65個、75個、85個、95個又は100個の気泡を含むように制御され得る。

【００４４】

用語「R値」とは、当該分野で公知のように、異なる物質の断熱値を比較するために用いられる熱抵抗の単位をいう。一般に、R値が高いほど、熱移動に抵抗する断熱性が高い。用いられる発泡剤のタイプ及び発泡体の熟成を含む多くの因子が、断熱性のR値に影響し得る。R値は、通常、物質の厚みの標準単位について表される。たとえば、発泡体についてのR値は、発泡体厚み１インチ当たりで測定することができる。本発明の発泡体などの適切な断熱材は、好ましくは約4.0／インチ以上のR値を有する。たとえば、好ましい実施形態において、本発明の断熱材は、約5／インチよりも大きなR値を有する。本発明の発泡体のR値は、慣用の方法、たとえばASTM C518を用いて決定される。

【００４５】

本発明の発泡体は、断熱用又は建築材料として、種々の容器及び包装システムにおいて、又は保護もしくは可撓性包装として、用いることができる。一般に、膨張発泡体シートは、可撓性並びに剛性の包装に用いられ、押出発泡体厚板は保護包装に用いられ、約0.5インチよりも大きな厚みを有する押出発泡体ボードは断熱用途、たとえば建築材料として用いられ、発泡体ビーズは緩やかに詰める包装に用いられるか、又は可撓性、保護、剛性及び断熱用のシート又は厚板又はボード又は成形物品としてモールド成形される。発泡体シート、厚板及びボードに加えて、本発明は、ロッド、チューブ又は成形部材などの他の形状の形態を採ることもできる。

【００４６】

本発明の発泡体の他の用途、並びに調製のための適切なプロセス、装置、機器、デバイス及びシステムは、米国特許6,136,875号明細書、5,149,473号明細書、6,476,080号明細書、6,599,946号明細書、6,696,504号明細書、米国特許出願公開US 2004/0132844号公報及びUS 2004/0006149号公報（これらの内容は本願明細書に援用する）に記載されている。

【００４７】

寸法安定性は、通常、%ゲージ変化（100×（熟成されたゲージ － 初期ゲージ）／初期ゲージ、ここで初期ゲージは押出の15分以内に決定される）として表される。本発明の得られる発泡体は、「寸法的に安定」であることが望ましく、発泡体の熟成7日後のゲージは、新しく押し出された発泡体のゲージから約15%よりも大きく変化せず、好ましくは10%よりも大きく変化せず、より好ましくは5%よりも大きく変化しない。好ましくは、本発明の発泡体は、いかなる方向にも約4%未満、より好ましくは約1%未満の寸法変化である。

【００４８】

以下の実施例は、本発明のある種の実施形態をより完全に説明するために提示する。しかし、これらの実施例は、本発明の範囲を限定するものではない。当業者であれば、本発明の範囲を逸脱しない限り、本明細書に開示された理論の多くの変形例及び修飾例を容易に考えられる。

【実施例】

【００４９】

［実施例A］

種々の発泡剤を試験し、その結果をTable 1に示す。特に、本明細書に概して記載されている押出プロセスに準拠して、種々のアルケニル芳香族ポリマー発泡体シートを対照発泡剤及び本発明の発泡剤から作った。Table 1に報告されている種々の例について、各例の発泡体は、同じポリマー及び同じ態様で正確に運転される同じハードウェアで作り、ただ一つの変数を発泡剤としたことに留意すべきである。本発明の発泡剤はすべて蟻酸メチルを含み、対照発泡剤は蟻酸メチルを含んでいない。

【００５０】

各アルケニル芳香族ポリマー発泡体は、2.5インチと3.5インチの単軸押出器を用いるタンデム押出ライン上で作り、発泡剤は、第１押出器の単独ポートを通して注入した。用いたポリマー樹脂は、1.05g/cm^{3}の密度及び200℃、5kgの負荷で1.6g/10分のメルトフローレートを有する高熱汎用性ポリスチレンであった。発泡剤及びポリスチレン樹脂に加えて、発泡剤、ポリマー樹脂及び添加剤をすべて含む発泡配合物の総量の2wt%までの量でタルクを添加した。環状ダイを用いて、発泡シートを形成するための付形システムに膨張する押出物を送り込んだ。アルケニル芳香族ポリマー発泡体シートを調製するための適切な機器の一例は、米国特許6,136,875号明細書（内容は本願明細書に援用する）に記載されている。

【００５１】

【表１】

Table 1

サンプル	用いた発泡剤（wt%）[1]								タルク	密度	開放気泡	気泡寸法	%ゲージ変化[5]	
Comp /Inv[2]	エタン	プロパン	イソブタン	n-ブタン	イソペンタン	CO_2	MF[3]	H_2O	Wt %[1]	lb/ft^3	%	ミクロン	1時間	7日間
Comp 1					5.20				1.8	5.5	1.8	200	0.8	11.1
Comp 2					3.96	0.77			1.0	4.7	1.0	196	-7.9	12.9
Inv1							4.30		1.9	8.1	2.2	187	-0.3	5.6
Inv2						0.76	3.32		0.5	5.6	5.6	209	-10.6	-3.9
Inv3						0.50	1.95	0.50	0.7	8.6	23.5	170	-0.3	21.7
Inv4	0.56						3.52		0.7	5.8	2.2	234	-1.1	4.7
Inv5	1.00						2.40		0.6	4.1	1.8	179	-0.1	7.6
Inv6		1.22				0.55	1.97		0.5	4.4	3.0	210	-6.6	9.0
Inv7		2.01				0.37	1.21		0.3	3.6	1.5	224	0.1	15.1
Inv8		2.67				0.34	0.34		0.3	3.5	3.5	254	0.6	9.5
Inv9			3.57			0.35	0.27		1.0	4.1	1.8	194	0.1	11.9
Inv10			3.04			0.35	0.74		1.0	4.0	1.9	197	-0.3	13.2
Inv11			2.65			0.31	1.17		1.0	3.9	0.9	166	0.5	13.7
Inv12			2.03			0.37	1.82		1.0	4.9	2.5	183	-3.5	22.1
Inv13					2.79	0.78	1.00		1.0	5.3	3.0	180	-5.5	10.7
Inv14				2.63		0.35	1.20		1.4	4.7	1.7	163	-7.7	18.4

1. wt% = （成分の質量）/（発泡剤、ポリマー樹脂及び添加剤をすべて含む発泡配合物の総量）
2. Comp －比較例；inv －実施例
3. MF － 蟻酸メチル
4. 押出発泡体の１インチ当たりの気泡数は210個～420個。気泡寸法（直径）は、少なくとも24時間熟成して、次いでx方向及びy方向に機械的に拘束しながら240°F油浴中で2分間、z－方向（厚み方向に沿って）に膨張させた押出シートの走査型電子顕微鏡像から決定した。これらのさらに膨張させたサンプルの１インチ当たりの気泡数は、110個～210個であった。
5. %ゲージ変化 =100×（熟成したゲージ － 初期ゲージ）／初期ゲージ；初期ゲージは押出後15分以内に決定した。

【００５２】
Table 1のすべての発泡体は、7日間の熟成の後、顕著なゲージ変化が見られなかったので寸法的安定であった。実施例2を除いてTable 1のすべての発泡体は、後押出成長を示したことに留意すべきである。この一方向性変化は、発泡体が経時的に収縮又は膨張することができる慣用的に用いられている寸法安定性の定義とは異なる。本明細書に記載されている配合物は、環境に優しく費用効果的なプロセスにより製造される安定な発泡体構造を提供する。さらに、適切で所望の特性を有する種々の発泡体が本発明に従って形成され得る。たとえば、実施例配合物3は、最も高いパーセンテージの開放気泡を含み、発泡剤ブレンドの可燃性成分の迅速な損失ゆえに開放気泡のパーセンテージが増加するにつれて発泡体の可燃性が減少するので有利である。別の実施例において、実施例配合物2～5は、空気品質にほとんど影響しないか無視できる程度の影響を与える成分を含む。比較例2は、ポリスチレン発泡体シート又は膨張ビーズを作るために幅広く用いられる典型的な配合物である。広範囲に用いられるこの配合物の他の変形例は、イソペンタンがノルマルペンタン又はイソブタン又はノルマルブタンで置換されたものである。実施例6～14は、類似の特性を有する発泡体シート（ひいては膨張ビーズ）が、炭化水素VOC発泡剤の使用が大幅に減少された配合物を用いて如何に作られるかを示す。膨張ビーズを作るために幅広く用いられる発泡剤は、ペンタンであり、36℃の沸点及び沸点にて25.8kJ/molの気化熱を有する。蟻酸メチルの対応する値はそれぞれ32℃及び27.9kJ/molである。蟻酸メチルのより低い沸点及びより高い気化熱の組み合わせは、より高い揮発性に対応し、ゆえにペンタンよりも良好な膨張性を示す。したがって、ペンタンを蟻酸メチルで部分的又は完全に置換することによって、膨張ビーズ形成中（図３、工程2）及びモールド成形中（図３、工程5）及び発泡体又は製品の貯蔵などの後製造操作からのVOC放出物を大幅に削減することができる。

【００５３】
さらに、Table 1におけるすべての配合物中の発泡剤の総モル数は同じである（処理された物質100g当たり約0.07モル）ことに留意すべきである。よって、異なる密度を有する発泡体の実現は、発泡剤ブレンドの効果的な揮発性を単純に反映する。発泡剤ブレンドの組成を変化させて、より高い揮発性を有する成分を豊富にすることで、密度は発泡剤のモル数をより多く使用することでさらに減少できるから、より低い密度を有する発泡体を得ることができることは当業者には自明である。Table 1の各実施例配合物は、安定で製造及び取り扱いが容易な発泡体を提供する。

［実施例B］
断熱材厚板又はボードを形成する際に用いるための種々の発泡剤を試験して、結果をTable 2に示す。特に、断熱用途に有用な種々のアルケニル芳香族ポリマー発泡体ボードを、本明細書に概して記載されている押出プロセスに準拠して、本発明の発泡剤ブレンドから作った。Table 2に報告されている種々の例について、各例の発泡体ボードは同じ態様で正確に運転される同じハードウェアで作られ、ただ一つの変数は発泡剤ブレンドの組成及びポリスチレンポリマーの相対パーセンテージであったことに留意すべきである。本発明の発泡剤ブレンドはすべて、蟻酸メチルを共発泡剤HFC－134aとの組み合わせで含む。

【００５４】
各アルケニル芳香族ポリマー発泡体は、第１押出器内に圧縮流体を注入するための３個のポートを具備する1.0インチと1.5インチの単軸押出器を用いるタンデム押出ライン上で作った。出口速度は10lb/hrであった。用いたポリマーサンプルは、メルトフローレート1.6を有する高熱汎用ポリスチレン（PS1）、メルトフローレート11を有する高熱汎用ポリスチレン（PS2）及び本出願人の商業的断熱ボードプロセスから改善されたメルトフローレート11.5を有するポリスチレン（PS3）であった。未使用のポリスチレン（PS1+PS2）の量の約 2.5%までの量でタルクを添加した。平ダイを用いて、5.0インチ（幅）×0.5インチ（厚み）の公称寸法を有する発泡体ボードを形成するための付形システムに膨張する押出物を送り込んだ。用いた調節可能な付形装置は、Table 2に示すように、直角方向に気泡の優先方向を創製するように設定することができる。

【００５５】
Table 2は、本発明に従って、ポリスチレン、タルク、蟻酸メチル、HFC－134a及び場合によってはCO$_2$を含む押出物から断熱材ボードを調製するために用いた種々の例の配合物を提供する。加えて、Table 2は、押出前の各発泡配合物の融点を提供する。Table 2は、さらに、種々の例の配合物から形成された対応するボード又は厚板の密度、R値及び気泡寸法をも提供する。

【００５６】
【表２】
Table 2

実施例	1	2	3	4	5	6	7	8
PS1(wt%)[1]	99.00	66.00	66.00	66.00	66.00	66.00	66.00	50.00
PS2(wt%)[1]	0.00	32.35	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
PS3(wt%)[1]	0.00	0.00	32.35	32.35	32.68	32.68	32.68	50.00
タルク(wt%)[1]	1.00	1.65	1.65	1.65	1.32	1.32	1.32	0.00
蟻酸メチル(pph)[2]	2.42	2.61	3.42	4.72	4.07	4.24	3.95	3.73
HFC-134a(pph)[2]	2.01	2.73	5.17	4.72	3.99	5.50	6.17	5.83
CO$_2$(pph)[2]	0.00	0.00	0.00	0.00	0.36	0.00	0.00	0.00
融点(℃)[3]	149	141	131	121	122	121	120	121
新しい密度(pcf)[4,5]	3.88	3.15	2.70	2.52	2.67	2.67	2.86	2.70
新しいR値(/インチ)[4,6]	5.31	5.80	5.82	6.11	5.82	6.02	6.15	6.10
7日後R値(/インチ)[6]	4.36	4.63	4.64	4.78	4.65	4.84	5.01	4.94
気泡寸法,MD(mm)[7,8]	0.222	0.181	0.221	0.246	0.223	0.212	0.192	0.236
気泡寸法,TD(mm)[7,8]	0.245	0.224	0.234	0.223	0.229	0.197	0.267	0.285
気泡寸法,ND(mm)[7,8]	0.274	0.221	0.258	0.259	0.253	0.217	0.245	0.250

1.wt%=成分の質量／（PS1+PS2+PS3+タルク）の質量
2.pph=（PS1+PS2+PS3+タルク）の100部当たりの発泡剤成分の部
3.発泡配合物がダイに入る直前の温度
4.押出15分以内に行った新しい測定
5.公称4インチ×15インチ×0.5インチサンプルの寸法及び質量により決定した
6.Rはft^2.hr.°F/Btu、熱抵抗はASTM C518を用いて決定した。
7.気泡寸法はASTM D3576を用いて決定した。
8.MD、TD及びNDはそれぞれ機械方向、横断方向及び直角方向である。

【００５７】
Table 2の発泡体ボードのすべては、寸法的に安定であった。寸法は、押出後15分以内、14日後及び28日後に測定した。寸法変化は1%未満であり、新しい密度に対する密度の全体の変化は2%以内であった。

【００５８】
本発明の別の側面によれば、現在用いられている発泡剤に関連する望ましくない影響を取り除くことなどの上述の発泡剤として蟻酸メチルを用いる利点に加えて、蟻酸メチルを用いることで追加の利点を与える。すなわち、蟻酸メチルは、非常に迅速に発泡体から逃れる。約12%の蟻酸メチルは、押出の後、最初の3時間以内に0.5インチ厚のボードから逃げ、30日後には500ppmの検出限界を用いて検出されなかった。蟻酸メチルはTable 2に示した発泡剤ブレンドのただ一つの可燃性成分であるから、重合体発泡配合物に難燃剤を含む必要がない。エタンは、CO$_2$で置換され得る。エタンは可燃性であるが、エタンもまた発泡体マトリックスから迅速に逃げ、難燃剤の使用を必要としない。

［実施例C］
断熱材厚板又はボードを形成する際に用いるための種々の発泡剤を試験して、結果をTa

ble 3に示す。特に、本明細書に概して記載されている押出プロセスに準拠して、断熱用途に有用な種々のアルケニル芳香族ポリマー発泡体ボードを対照発泡剤ブレンド及び本発明の発泡剤ブレンドから作った。対照発泡剤ブレンドはVOC・HAP発泡剤である塩化エチルを非VOC共発泡剤HCFC－142bとの組み合わせで含み、本発明の発泡剤ブレンドは非VOC・非HAP発泡剤である蟻酸メチルをHCFC－142bとの組み合わせで含む。

【００５９】

Table 3に報告されている種々の例について、各例の発泡体ボードは同じ態様で正確に運転される同じハードウェアを用いて作られ、ただ一つの変数は、発泡剤ブレンドの組成であることに留意すべきである。各アルケニル芳香族ポリマー発泡体は、圧縮流体を注入するための３個のポートを第１押出器に具備する1.0インチと1.5インチの単軸押出器を用いるタンデム押出ライン上で作った。出口速度は10lb/hrであった。用いたポリマーサンプルは、メルトフローレート1.6を有する高熱汎用ポリスチレン（PS1）、及び本出願人の商業用断熱ボードプロセスを改善したメルトフローレート11.5を有するポリスチレン（PS3）であった。ポリスチレンの量（PS1+PS3）の約2.0%の量でタルクを添加した。平ダイを用いて、5.0インチ（幅）×0.5インチ（厚み）の公称寸法を有する発泡体ボードを形成する付形システムに膨張する押出物を送り込んだ。

【００６０】

Table 3は、ポリスチレン、タルク、蟻酸メチル及びHFC－142bを含む押出物から、本発明に従って、断熱材ボードを調製するために用いられる種々の例の本発明の配合物を提供する。ポリスチレン、タルク、塩化エチル及びHFC－142bを含む数種の対照配合物も示す。加えて、Table 3は、押出前の対照及び本発明の発泡配合物の融点も提供する。Table 3は、さらに、種々の例の対照及び本発明の配合物から形成された対応するボード又は厚板の密度、R値及び気泡寸法をも提供する。

【００６１】

【表３】

Table 3

実施例	Comp	Comp	Comp	Comp	Comp	Inv	Inv	Inv	Inv	Inv
PS1(wt%)[1]	58.00	58.00	58.00	58.00	58.00	58.00	58.00	58.00	58.00	58.00
PS3(wt%)[1]	38.00	38.00	38.00	38.00	38.00	38.00	38.00	38.00	38.00	38.00
FR(wt%)[1]	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
タルク(wt%)[1]	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
塩化エチル(pph)[2]	2.35	2.58	2.68	2.69	2.81	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
蟻酸メチル(pph)[2]	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	2.17	2.35	2.63	2.61	2.92
HFC-124b(pph)[2]	5.48	6.01	6.24	6.27	6.43	5.64	6.06	6.68	6.64	6.74
融点(℃)[3]	127	127	127	126	126	133	136	136	126	126
新しい密度(pcf)[4,5]	2.31	2.29	2.12	2.02	2.12	2.23	2.12	1.86	2.13	2.10
新しいR値(/インチ)[4,6]	6.19	6.13	6.06	6.02	6.06	6.04	5.91	5.71	6.17	6.06
7日後R値(/インチ)[6]	4.94	4.96	4.91	4.85	4.90	4.76	4.69	4.57	4.95	4.85
気泡寸法,MD(mm)[7,8]	0.361	0.337	0.386	0.340	0.330	0.304	0.366	0.421	0.369	0.379
気泡寸法,TD(mm)[7,8]	0.447	0.407	0.482	0.428	0.407	0.428	0.399	0.423	0.474	0.393
気泡寸法,ND(mm)[7,8]	0.376	0.376	0.406	0.390	0.389	0.414	0.411	0.464	0.450	0.414

Comp－比較例、Inv－実施例

1.wt%=成分の質量／（PS1+PS3+FR+タルク）の質量、FRは難燃剤ヘキサブロモシクロドデカン

2.pph=（PS1+PS3+FR+タルク）の100部当たりの発泡剤成分の部

3.発泡配合物がダイに入る直前の温度

4.押出15分以内に行った新しい測定

5.公称4インチ×15インチ×0.5インチサンプルの寸法及び質量により決定した

6.Rは$ft^2.hr.^\circ F/Btu$、熱抵抗はASTM C518を用いて決定した密度。

7.気泡寸法はASTM D3576を用いて決定した。

8.MD、TD及びNDはそれぞれ機械方向、横断方向及び直角方向である。

【００６２】

Table 3の発泡体ボードのすべては、寸法的に安定であった。寸法は、押出の15分以内、14日後及び28日後に測定した。寸法変化は1%未満であり、新しい密度に対する密度の全体変化は2%以内であった。

【００６３】

Table 3に示されている結果は、プロセス効率及び密度、気泡寸法及びR値などの製品特性に影響せずに、非VOC蟻酸メチルが塩化エチルなどの有害な発泡剤と置換し得ることを示す。よって、本発明の発泡剤ブレンドは、現在使用されている発泡剤ブレンドと比較して顕著な利点を呈する。実施例B及びCは押出ボードについて記載したが、膨張性ビーズ及び図2及び3に示したプロセスを用いてTable 2及び3に示した配合物から逸脱することなく同様の製品を作ることができる。本発明を１以上の特定の実施形態を参照しながら記載してきたが、本発明の範囲を逸脱することなく多くの変形をなすことができることは当業者には明らかである。これらの実施形態の各々及び自明な変形例は本発明の範囲に含まれる。

【図面の簡単な説明】

【００６４】

【図１】図１は、本発明の一実施形態による押出発泡体シートの製造に含まれる操作の全体シーケンスの概略フローダイアグラムである。

【図２】図２は、本発明の一実施形態による膨張性ビーズの製造に含まれる操作の全体シーケンスの概略フローダイアグラムである。

【図３】図３は、本発明の一実施形態による発泡体ビーズ及び発泡体ビーズから作られる物品の製造に含まれる操作の全体シーケンスの概略ダイアグラムである。

【図４】図４は、本発明の一実施形態による押出発泡体ボード又は厚板の製造に含まれる操作の全体シーケンスの概略フローダイアグラムである。

【図１】

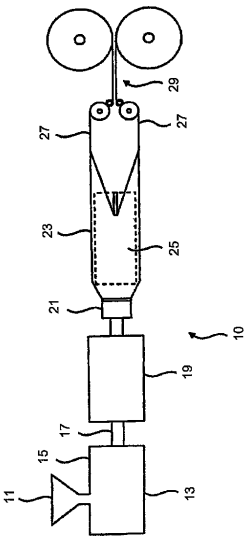


FIGURE 1

【図２】

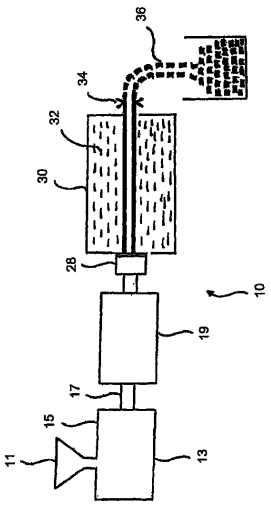
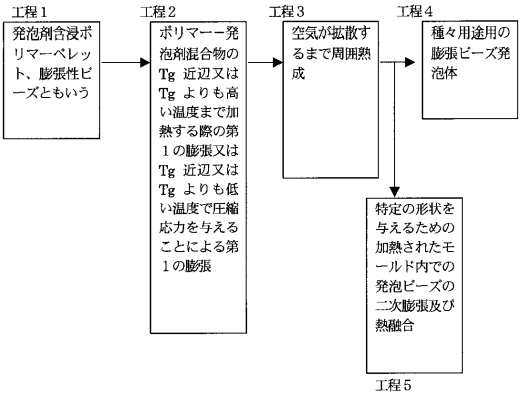


FIGURE 2

【図３】



【図４】

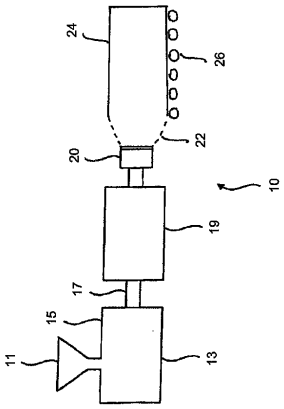


FIGURE 4

フロントページの続き

(31)優先権主張番号 11/122,158
(32)優先日 平成17年5月3日(2005.5.3)
(33)優先権主張国 米国(US)
(31)優先権主張番号 11/151,814
(32)優先日 平成17年6月13日(2005.6.13)
(33)優先権主張国 米国(US)

審査官 松元 洋

(56)参考文献 特表２００４－５１２４０６（ＪＰ，Ａ）
特開昭５０－１２７９６５（ＪＰ，Ａ）
米国特許第０３９１４１９１（ＵＳ，Ａ）
特開２００４－０７５９５２（ＪＰ，Ａ）
特表２００５－５０７０１７（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０８Ｊ ９／００ － ９／４２