

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-160464

(P2017-160464A)

(43) 公開日 平成29年9月14日(2017.9.14)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 8 J 9/14 (2006.01)	C O 8 J 9/14 C F B	4 F O 7 4

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願2017-121740 (P2017-121740)	(71) 出願人	000002174 積水化学工業株式会社
(22) 出願日	平成29年6月21日 (2017. 6. 21)		大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号
(62) 分割の表示	特願2016-202063 (P2016-202063) の分割	(74) 代理人	100146835 弁理士 佐伯 義文
原出願日	平成28年10月13日 (2016. 10. 13)		
(31) 優先権主張番号	特願2015-202487 (P2015-202487)	(74) 代理人	100134544 弁理士 森 隆一郎
(32) 優先日	平成27年10月13日 (2015. 10. 13)		
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(74) 代理人	100147267 弁理士 大槻 真紀子
		(74) 代理人	100152272 弁理士 川越 雄一郎
		(72) 発明者	寺西 健 岡山県岡山市東区古都宿210番地 岡山 積水工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フェノール樹脂発泡板

(57) 【要約】

【課題】変形が抑制され、かつ、断熱性に優れたフェノール樹脂発泡板を提供する。

【解決手段】ハロゲン化不飽和炭化水素および炭化水素を含む発泡剤を含むフェノール樹脂発泡板であって、前記発泡剤中のハロゲン化不飽和炭化水素と炭化水素との質量比が1：9～9：1であり、平均気泡径が50～100μmであり、圧縮強度が13.8N/cm²以上であり、式(1)：0.8≤AR_{ave}≤1.5および式(2)：0≤(AR_{max}−AR_{ave})/AR_{ave}≤0.180を満たすことを特徴とするフェノール樹脂発泡板。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ハロゲン化不飽和炭化水素および炭化水素を含む発泡剤を含むフェノール樹脂発泡板であって、

前記発泡剤中のハロゲン化不飽和炭化水素と炭化水素との質量比が 1 : 9 ~ 9 : 1 であり、

平均気泡径が 50 ~ 100 μm であり、

圧縮強度が 13.8 N/cm^2 以上であり、

下記式 (1) および下記式 (2) を満たすことを特徴とするフェノール樹脂発泡板。

$$0.8 \leq AR_{ave} \leq 1.5 \quad \dots (1)$$

$$0 \leq (AR_{max} - AR_{ave}) / AR_{ave} \leq 0.180 \quad \dots (2)$$

ここで、 AR_{ave} は、前記フェノール樹脂発泡板の厚み方向に切断した断面を、厚み方向に 5 つの領域に区分し、前記 5 つの領域それぞれの中心部、および前記 5 つの領域のうちの両端の 2 つの領域それぞれの表層部の 7 か所について、気泡の平均アスペクト比を測定し、相加平均した値を示し、

AR_{max} は、前記 7 か所それぞれの平均アスペクト比のうちの最大値を示し、

アスペクト比は、[厚み方向における気泡径 (μm)] / [厚み方向と直交する方向における気泡径 (μm)] で求められる値を示す。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、フェノール樹脂発泡板に関する。

【背景技術】

【0002】

フェノール樹脂発泡板は、難燃性、耐熱性、耐薬品性、耐腐食性等に優れることから、断熱材として種々の分野で採用されている。例えば建築分野では、合成樹脂建材、特に壁板内装材として、フェノール樹脂発泡体製壁板が採用されている。

フェノール樹脂発泡板は、通常、フェノール樹脂、発泡剤、酸触媒（硬化剤）、界面活性剤等を含む発泡性フェノール樹脂組成物を発泡、硬化させることによって製造される。このようにして製造されたフェノール樹脂発泡板は独立気泡を有し、独立気泡中には発泡剤から発生したガスが含まれる。

フェノール樹脂発泡板に用いられる発泡剤としては、ブタンやペンタン等の炭化水素（例えば、特許文献 1）等が知られている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献 1】特許第 3813062 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかし、フェノール樹脂と炭化水素とは相溶性が低く、これらを混合して発泡性フェノール樹脂組成物を調製した場合、粘度の高い該組成物を低粘度化させにくかった。そして、高粘度である発泡性フェノール樹脂組成物を発泡、硬化させて得たフェノール樹脂発泡板は、領域ごとに収縮の程度が異なり変形する場合があった。例えば、フェノール樹脂発泡板の中心部の収縮が表面の収縮より大きいと、図 3 のフェノール樹脂発泡板 100 のように、フェノール樹脂発泡板の側面 101 が内方に向かって窪んだものとなる場合がある。また、両表面の収縮の程度が異なると、フェノール樹脂発泡板に反りが生じる場合がある。そして、このようなフェノール樹脂発泡板を複数並べて壁板等とすると、隣り合うフェノール樹脂発泡板の側面同士の間隙が生じたり、フェノール樹脂発泡板の表面と外壁との間に隙間が生じる原因になる。

10

20

30

40

50

【0005】

本発明の目的は、変形が抑制され、かつ、断熱性に優れたフェノール樹脂発泡板を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明は以下の態様を有する。

<1>ハロゲン化不飽和炭化水素および炭化水素を含む発泡剤を含むフェノール樹脂発泡板であって、

前記発泡剤中のハロゲン化不飽和炭化水素と炭化水素との質量比が1：9～9：1であり、

平均気泡径が50～100 μm であり、

圧縮強度が13.8N/cm²以上であり、

下記式(1)および下記式(2)を満たすことを特徴とするフェノール樹脂発泡板。

$$0.8 \leq AR_{ave} \leq 1.5 \quad \dots (1)$$

$$0 \leq (AR_{max} - AR_{ave}) / AR_{ave} \leq 0.180 \quad \dots (2)$$

ここで、 AR_{ave} は、前記フェノール樹脂発泡板の厚み方向に切断した断面を、厚み方向に5つの領域に区分し、前記5つの領域それぞれの中心部、および前記5つの領域のうちの両端の2つの領域それぞれの表層部の7か所について、気泡の平均アスペクト比を測定し、相加平均した値を示し、

AR_{max} は、前記7か所それぞれの平均アスペクト比のうちの最大値を示し、

アスペクト比は、[厚み方向における気泡径(μm)]/[厚み方向と直交する方向における気泡径(μm)]で求められる値を示す。

【発明の効果】

【0007】

本発明によれば、変形が抑制され、かつ、断熱性に優れたフェノール樹脂発泡板を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【0008】

【図1】アスペクト比の測定方法を説明する図である。

【図2】アスペクト比の測定方法を説明する図である。

【図3】変形したフェノール樹脂発泡板の一例の正面図である。

【発明を実施するための形態】

【0009】

本発明のフェノール樹脂発泡板は、ハロゲン化不飽和炭化水素を含む。

フェノール樹脂発泡板中には、複数の気泡が形成されており、気泡壁には実質的に孔が存在せず、複数の気泡の少なくとも一部は相互に連通していない独立気泡になっている。気泡壁は、フェノール樹脂の硬化物から構成される。

ハロゲン化不飽和炭化水素は、発泡剤として用いられたものであり、ガスの状態で独立気泡中に保持されている。独立気泡中には、ハロゲン化不飽和炭化水素の他、ハロゲン化不飽和炭化水素以外の発泡剤に由来するガスが保持されていてもよい。

【0010】

本発明のフェノール樹脂発泡板は、フェノール樹脂と、発泡剤と、酸触媒と、界面活性剤とを含む発泡性フェノール樹脂組成物を発泡、硬化させてなるものであることが好ましい。

発泡性フェノール樹脂組成物は、必要に応じて、本発明の効果を損なわない範囲で、フェノール樹脂、発泡剤、酸触媒および界面活性剤以外の他の成分をさらに含んでもよい。

【0011】

(フェノール樹脂)

フェノール樹脂としては、レゾール型のものが好ましい。

レゾール型フェノール樹脂は、フェノール化合物とアルデヒドとをアルカリ触媒の存在

10

20

30

40

50

下で反応させて得られるフェノール樹脂である。

フェノール化合物としては、フェノール、クレゾール、キシレノール、パラアルキルフェノール、パラフェニルフェノール、レゾルシノールおよびこれらの変性物等が挙げられる。アルデヒドとしては、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、フルフラール、アセトアルデヒド等が挙げられる。アルカリ触媒としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、脂肪族アミン（トリメチルアミン、トリエチルアミン等）等が挙げられる。ただしフェノール化合物、アルデヒド、アルカリ触媒はそれぞれ上記のものに限定されるものではない。

フェノール化合物とアルデヒドとの使用割合は特に限定されない。好ましくは、フェノール化合物：アルデヒドのモル比で、1：1～1：3であり、より好ましくは1：1.3～1：2.5である。

【0012】

（発泡剤）

発泡剤は、ハロゲン化不飽和炭化水素を含む。

ハロゲン化不飽和炭化水素はフェノール樹脂との相溶性が高く、ハロゲン化不飽和炭化水素を含む発泡剤を用いることで発泡性フェノール樹脂組成物の粘度が低下しやすい傾向がある。発泡性フェノール樹脂組成物が低粘度化すると、該組成物を発泡させた際に、フェノール樹脂発泡板の表面近傍の気泡が、該発泡板の厚み方向に成長しやすくなり、本発明の式（1）～（3）を満たしやすくなる。また、フェノール樹脂発泡板中の独立気泡の平均気泡径が小さくなりやすい傾向もある。また、ハロゲン化不飽和炭化水素は、イソペンタン等のハロゲン化されていない炭化水素に比べて熱伝導率が低い。これらのことからフェノール樹脂発泡板の熱伝導率が低くなって、優れた断熱性が発揮される。

また、ハロゲン化不飽和炭化水素は、オゾン破壊係数（ODP）や地球温暖化係数（GWP）が小さく、環境に与える影響が小さい。また、ハロゲン化不飽和炭化水素は不燃性であるため、フェノール樹脂発泡板の難燃性が優れる。

【0013】

ハロゲン化不飽和炭化水素は、分子内に二重結合とハロゲン原子を有する。

ハロゲン化不飽和炭化水素としては、発泡剤として公知のものを用いることができ、典型的には、沸点－28～80℃のものが挙げられる。

ハロゲン化不飽和炭化水素の熱伝導率は、0.013W/m・K以下が好ましく、0.011W/m・K以下がより好ましい。

ハロゲン化不飽和炭化水素の炭素数は、2～6が好ましく、2～5がより好ましい。

【0014】

ハロゲン化不飽和炭化水素としては、フッ素化不飽和炭化水素、塩素化不飽和炭化水素、塩素化フッ素化不飽和炭化水素、臭素化フッ素化不飽和炭化水素、ヨウ素化フッ素化不飽和炭化水素等が挙げられる。ハロゲン化不飽和炭化水素は、水素の全てがハロゲンで置換されたものでもよいし、水素の一部がハロゲンで置換されたものでもよい。

ハロゲン化不飽和炭化水素としては、フッ素化不飽和炭化水素、塩素化フッ素化不飽和炭化水素等、フッ素原子を有するものが好ましい。

これらのハロゲン化不飽和炭化水素は、1種単独で用いられてもよいし、2種以上が組み合わされて用いられてもよい。

【0015】

フッ素化不飽和炭化水素としては、分子内にフッ素と二重結合とを有するヒドロフルオロオレフィン（以下、「HFO」ともいう。）が挙げられる。HFOとしては、例えば、2,3,3,3-テトラフルオロプロペン（HFO-1234yf）、1,3,3,3-テトラフルオロプロペン（HFO-1234ze）（EおよびZ異性体）、1,1,1,4,4,4-ヘキサフルオロ-2-ブテン（HFO1336mzz）（EおよびZ異性体）（SynQuest Laboratories社製、製品番号：1300-3-Z6）等の特表2009-513812号公報等に掲載されるものが挙げられる。

これらのフッ素化不飽和炭化水素は、1種単独で用いられてもよいし、2種以上が組み

10

20

30

40

50

合わされて用いられてもよい。

【0016】

塩素化フッ素化不飽和炭化水素としては、1, 2-ジクロロ-1, 2-ジフルオロエタン（EおよびZ異性体）、1-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペン（HCF O-1 2 3 3 z d）（EおよびZ異性体）（HoneyWell社製、商品名：SOLSTICE LBA）、1-クロロ-2, 3, 3-トリフルオロプロペン（HCF O-1 2 3 3 y d）（EおよびZ異性体）、1-クロロ-1, 3, 3-トリフルオロプロペン（HCF O-1 2 3 3 z b）（EおよびZ異性体）、2-クロロ-1, 3, 3-トリフルオロプロペン（HCF O-1 2 3 3 x e）（EおよびZ異性体）、2-クロロ-2, 2, 3-トリフルオロプロペン（HCF O-1 2 3 3 x c）、2-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペン（HCF O-1 2 3 3 x f）（SynQuest Laboratories社製、製品番号：1300-7-09）、3-クロロ-1, 2, 3-トリフルオロプロペン（HCF O-1 2 3 3 y e）（EおよびZ異性体）、3-クロロ-1, 1, 2-トリフルオロプロペン（HCF O-1 2 3 3 y c）、3, 3-ジクロロ-3-フルオロプロペン、1, 2-ジクロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペン（HCF O-1 2 2 3 x d）（EおよびZ異性体）、2-クロロ-1, 1, 1, 4, 4, 4-ヘキサフルオロ-2-ブテン（EおよびZ異性体）、および2-クロロ-1, 1, 1, 3, 4, 4, 4-ヘプタフルオロ-2-ブテン（EおよびZ異性体）等が挙げられる。

これらの塩素化フッ素化不飽和炭化水素は、1種単独で用いられてもよいし、2種以上が組み合わされて用いられてもよい。

【0017】

発泡剤は、ハロゲン化不飽和炭化水素以外の他の発泡剤をさらに含んでもよい。

他の発泡剤としては、特に限定されず、例えば、炭化水素；ハロゲン化飽和炭化水素；炭酸水素ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、アゾジカルボン酸アミド、アゾビスイソブチロニトリル、アゾジカルボン酸バリウム、N, N'-ジニトロソペンタメチレンテトラミン、p, p'-オキシビスベンゼンスルホンヒドラジド、トリヒドラジノトリアジン等の化学発泡剤；多孔質固体材料等が挙げられる。これらの発泡剤は、1種単独で用いられてもよいし、2種以上が組み合わされて用いられてもよい。

【0018】

炭化水素としては、発泡剤として公知のものをを用いることができ、沸点が-20～50℃のものが好適に用いられる。

炭化水素としては、炭素数4～6の環状分子構造又は炭素数4～6の鎖状分子構造を有するものが好ましく、例えばイソブタン、ノルマルブタン、シクロブタン、ノルマルペンタン、イソペンタン、シクロペンタン、ネオペンタン等が挙げられる。これらの炭化水素は、低温域（例えば、-80℃程度の冷凍庫用断熱材）から高温域（例えば200℃程度の加熱体用断熱材）までの広い温度範囲で優れた断熱性能を確保でき、比較的安価であり経済的にも有利である。

これらの炭化水素は、1種単独で用いられてもよいし、2種以上が組み合わされて用いられてもよい。

【0019】

ハロゲン化飽和炭化水素としては、発泡剤として公知のものをを用いることができ、例えば塩素化飽和炭化水素、フッ素化飽和炭化水素等が挙げられる。ハロゲン化飽和炭化水素は、水素の全てがハロゲンで置換されたものでもよいし、水素の一部がハロゲンで置換されたものでもよい。

塩素化飽和炭化水素としては、炭素数が2～5であるものが好ましく、例えばジクロロエタン、プロピルクロライド、イソプロピルクロライド、ブチルクロライド、イソブチルクロライド、ペンチルクロライド、イソペンチルクロライド等が挙げられる。

フッ素化飽和炭化水素としては、例えば、ジフルオロメタン（HFC 32）、1, 1, 1, 2, 2-ペンタフルオロエタン（HFC 125）、1, 1, 1-トリフルオロエタン

(HFC143a)、1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタン(HFC134)、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン(HFC134a)、1, 1-ジフルオロエタン(HFC152a)、1, 1, 1, 2, 3, 3, 3-ヘptaフルオロプロパン(HFC227ea)、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパン(HFC245fa)、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオブタン(HFC365mfc)、および1, 1, 1, 2, 2, 3, 4, 5, 5, 5-デカフルオロペンタン(HFC4310mee)等のハイドロフルオロカーボンが挙げられる。

上記の中でも、オゾン層破壊係数が低く、環境適合性に優れる点で、イソプロピルクロライドが好ましい。

【0020】

本発明においては、発泡剤が、炭化水素をさらに含むことが好ましい。すなわち、フェノール樹脂発泡板が、ハロゲン化不飽和炭化水素および炭化水素を含むものであることが好ましい。炭化水素を含むことで、発泡性フェノール樹脂組成物の粘度が低くなりすぎるのを抑制でき、得られるフェノール樹脂発泡板が前記式(2)を満たすように調整しやすくなる傾向がある。

【0021】

ハロゲン化不飽和炭化水素と炭化水素との質量比は、ハロゲン化不飽和炭化水素：炭化水素＝1：9～9：1であることが好ましく、3：7～7：3であることがより好ましく、4：6～6：4であることがさらに好ましい。

ハロゲン化不飽和炭化水素の割合が上記下限値以上であれば、フェノール樹脂組成物の粘度を低くでき、前記式(2)を満たすフェノール樹脂発泡板を得やすくなる。また、フェノール樹脂発泡板の断熱性をより高められる。ハロゲン化不飽和炭化水素の割合が上記上限値以下であれば、発泡性フェノール樹脂組成物の粘度が低くなりすぎず、前記式(2)を満たすフェノール樹脂発泡板を得やすくなる。また、発泡性フェノール樹脂組成物の発泡性が良好で、発泡剤の量が少なくても十分に発泡できる。

【0022】

発泡性フェノール樹脂組成物中の発泡剤の含有量は、フェノール樹脂100質量部当たり、1～25質量部が好ましく、3～15質量部がより好ましく、5～12質量部がさらに好ましい。上記下限値未満では、発泡性フェノール樹脂組成物の発泡の程度が不十分になって、フェノール樹脂発泡板の断熱性が低下するおそれがある。上記上限値超では、発泡性フェノール樹脂組成物の発泡の程度が高まりすぎて、フェノール樹脂発泡板の強度が低下するおそれがある。

【0023】

(酸触媒)

酸触媒は、フェノール樹脂の重合(硬化)を開始させるために使用される。

酸触媒としては、ベンゼンスルホン酸、エチルベンゼンスルホン酸、パラトルエンスルホン酸、キシレンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、フェノールスルホン酸等の有機酸、硫酸、リン酸等の無機酸等が挙げられる。これらの酸触媒は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0024】

発泡性フェノール樹脂組成物中の酸触媒の含有量は、フェノール樹脂100質量部当たり、5～30質量部が好ましく、8～25質量部がより好ましく、10～20質量部がさらに好ましい。

【0025】

(界面活性剤)

界面活性剤は、気泡径(セル径)の微細化に寄与する。

界面活性剤としては、特に限定されず、整泡剤等として公知のものを使用できる。例えば、ひまし油アルキレンオキシド付加物、シリコーン系界面活性剤、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル等が挙げられる。これらの界面活性剤は、1種単独で用いられてもよいし、2種以上が組み合わせられて用いられてもよい。

10

20

30

40

50

界面活性剤は、気泡径の小さい気泡を形成しやすい点で、ひまし油アルキレンオキシド付加物およびシリコン系界面活性剤のいずれか一方または両方を含むことが好ましく、熱伝導率をより低く、難燃性をより高くできる点で、シリコン系界面活性剤を含むことがより好ましい。

【0026】

ひまし油アルキレンオキシド付加物におけるアルキレンオキシドとしては、炭素数2～4のアルキレンオキシドが好ましく、エチレンオキシド（以下、「EO」と略記する。）
、プロピレンオキシド（以下、「PO」と略記する。）がより好ましく、EOがさらに好ましい。ひまし油に付加するアルキレンオキシドは1種でもよく2種以上でもよい。

ひまし油アルキレンオキシド付加物としては、ひまし油EO付加物、ひまし油PO付加物が好ましい。

【0027】

ひまし油アルキレンオキシド付加物におけるアルキレンオキシドの付加モル数は、ひまし油1モルに対し、20モル超60モル未満が好ましく、21～40モルがより好ましい。かかるひまし油アルキレンオキシド付加物においては、ひまし油の長鎖炭化水素基を主体とする疎水性基と、所定付加モルのアルキレンオキシド（EO等）によって形成されたポリオキシアルキレン基（ポリオキシエチレン基等）を主体とする親水性基とが、分子内でバランス良く配置されて、良好な界面活性能が発揮される。このため、フェノール樹脂発泡板の気泡径が小さくなる。また、フェノール樹脂発泡板の気泡壁に柔軟性が付与されて、亀裂の発生が防止される。

【0028】

シリコン系界面活性剤としては、例えばジメチルポリシロキサンとポリエーテルとの共重合体、オクタメチルシクロテトラシロキサン等のオルガノポリシロキサン系化合物が挙げられる。中でも、より均一でより微細な気泡を得られる点で、ジメチルポリシロキサンとポリエーテルとの共重合体が好ましい。

ジメチルポリシロキサンとポリエーテルとの共重合体は、ジメチルポリシロキサンとポリエーテルとのブロック共重合体である。ブロック共重合体の構造は、特に限定されず、例えば、シロキサン鎖の両方の末端にポリエーテル鎖が結合したABA型、複数のシロキサン鎖と複数のポリエーテル鎖が交互に結合した(AB)_n型、分岐状のシロキサン鎖の末端のそれぞれにポリエーテル鎖が結合した枝分かれ型、シロキサン鎖に側基（末端以外の部分に結合する基）としてポリエーテル鎖が結合したペンダント型等が挙げられる。

【0029】

ジメチルポリシロキサンとポリエーテルとの共重合体としては、例えば、ジメチルポリシロキサンーポリオキシアルキレン共重合体が挙げられる。

ポリオキシアルキレンにおけるオキシアルキレン基の炭素数は、2又は3が好ましい。ポリオキシアルキレンを構成するオキシアルキレン基は、1種でもよく2種以上でもよい。

ジメチルポリシロキサンーポリオキシアルキレン共重合体の具体例としては、ジメチルポリシロキサンーポリオキシエチレン共重合体、ジメチルポリシロキサンーポリオキシプロピレン共重合体、ジメチルポリシロキサンーポリオキシエチレンーポリオキシプロピレン共重合体等が挙げられる。

【0030】

ジメチルポリシロキサンとポリエーテルとの共重合体としては、末端が—OR（式中、Rは、水素原子またはアルキル基である。）であるポリエーテル鎖を有するものが好ましく、熱伝導率をより低くできる点で、Rが水素原子であるものが特に好ましい。

【0031】

発泡性フェノール樹脂組成物中の界面活性剤の含有量は、フェノール樹脂100質量部当り、1～10質量部が好ましく、2～5質量部がより好ましい。界面活性剤の含有量が上記下限値以上であれば、気泡径が均一かつ微細になりやすい。上記上限値以下であれば、フェノール樹脂発泡板の吸水性が低くなり、また、製造コストも抑えられる。

【0032】

発泡性フェノール樹脂組成物中、発泡剤：界面活性剤で表される質量比は、例えば、1：1～6：1が好ましい。発泡剤と界面活性剤との質量比が上記範囲内であれば、発泡剤をフェノール樹脂中に均一に分散して、微細な気泡を形成できる。発泡剤の比率が上記下限値未満では、発泡性フェノール樹脂組成物中の発泡剤の含有量が少なくなりすぎて、発泡性フェノール樹脂組成物の発泡が不十分になるおそれがある。発泡剤の比率が上記上限値超では、界面活性剤の量が少なくなりすぎて、発泡性フェノール樹脂組成物中の発泡剤の分散性が低下するおそれがある。

【0033】

(他の成分)

他の成分としては、発泡性フェノール樹脂組成物の添加剤として公知のものを用いることができ、例えば、発泡核剤、尿素、可塑剤、充填剤（充填材）、難燃剤（例えばリン系難燃剤等）、架橋剤、有機溶媒、アミノ基含有有機化合物、着色剤等が挙げられる。

【0034】

発泡核剤としては、窒素、ヘリウム、アルゴン、二酸化炭素、空気等の低沸点物質が挙げられる。発泡核剤を用いることで、フェノール樹脂発泡板中の気泡をより均一かつ微細にできる。

発泡性フェノール樹脂組成物中の発泡核剤の含有量は、発泡剤に対して、0.05～5mol%が好ましい。

ただし、発泡核剤は、発泡剤に予め分散され、発泡性フェノール樹脂組成物に配合されるのが通常である。発泡核剤を発泡剤に分散するには、加圧条件下で発泡核剤を発泡剤に注入する必要がある、製造工程が煩雑となる。本発明では、発泡核剤を用いなくても均一かつ微細な気泡を形成できるため、発泡核剤を発泡剤に分散する設備や煩雑な工程等を必要とせず、フェノール樹脂発泡板を容易に製造できる。

【0035】

尿素は、発泡性フェノール樹脂組成物を発泡成形して発泡板を作製する際、ホルムアルデヒドを捕捉するホルムアルデヒドキャッチャー剤として用いられる。

可塑剤としては、例えば、グリコール系化合物が挙げられる。グリコール系化合物を用いることで、後述する充填剤を発泡性フェノール樹脂組成物に均一に分散できる。グリコール化合物としては、例えば、フタル酸とジエチレングリコールの反応生成物であるポリエステルポリオール、ポリエチレングリコール、アルキレングリコールエーテル等が挙げられる。アルキレングリコールエーテルとしては、アルキレングリコールアルキルエーテル、例えばエチレングリコールメチルエーテル、プロピレングリコールメチルエーテル等が挙げられる。

【0036】

充填剤としては、熱伝導率および酸性度が低く、かつ防火性の向上したフェノール樹脂発泡板を与えることができる点で、無機フィラーが好ましい。

無機フィラーとしては、例えば、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化アンチモン等の金属の水酸化物や酸化物、亜鉛等の金属粉末；炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸バリウム、炭酸亜鉛等の金属の炭酸塩；炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム等のアルカリ金属炭酸水素塩；炭酸水素カルシウム、炭酸水素マグネシウム等のアルカリ土類金属炭酸水素塩；硫酸カルシウム、硫酸バリウム、珪酸カルシウム、マイカ、タルク、ベントナイト、ゼオライト、シリカゲル等が挙げられる。ただし、酸触媒として強酸を使用する場合、金属粉末、炭酸塩は、ポットライフの調整に影響がない範囲で添加する必要がある。これらの無機フィラーは、1種単独で用いられてもよいし、2種以上が組み合わされて用いられてもよい。

【0037】

なお、充填剤は、フッ化水素を捕捉する保護剤としても機能する。発泡剤として使用するハロゲン化不飽和炭化水素は、分解によってフッ化水素を発生したり、その製造原料と

10

20

30

40

50

して使用されたフッ化水素を不純物として含んでいることが知られている（特表2014-511930号公報）。このフッ化水素は、例えば、シリコン系界面活性剤の疎水部を構成するシロキサン結合と反応して界面活性作用を低下させる。そこで、上記の充填剤が保護剤として発泡性フェノール樹脂組成物に添加されてもよい。

【0038】

発泡性フェノール樹脂組成物は、フェノール樹脂、発泡剤、酸触媒、界面活性剤及び必要に応じて任意成分を混合することにより調製される。

各成分の混合順序は特に限定されないが、例えば、フェノール樹脂に界面活性剤、必要に応じて任意成分を加え混合し、得られた混合物に、発泡剤、酸触媒を添加し、この組成物をミキサーに供給して攪拌して、発泡性フェノール樹脂組成物を調製する。

【0039】

（フェノール樹脂発泡板の特性）

本発明のフェノール樹脂発泡板は、下記式（1）および式（2）を満たす。

$$0.8 \leq AR_{ave} \leq 1.5 \quad \cdots (1)$$

$$0 \leq (AR_{max} - AR_{ave}) / AR_{ave} \leq 0.180 \quad \cdots (2)$$

ここで、 AR_{ave} は、前記フェノール樹脂発泡板を厚み方向に切断し、その切断面を、厚み方向に5つの領域に区分し、これら5つの領域それぞれの中心部、およびこれら5つの領域のうちの両端の2つの領域それぞれの表層部の7か所について、気泡の平均アスペクト比を測定し、相加平均した値を示し、

AR_{max} は、前記7か所それぞれの平均アスペクト比のうちの最大値を示し、

アスペクト比は、[厚み方向における気泡径（ μm ）] / [厚み方向と直交する方向における気泡径（ μm ）] で求められる値を示す。

表層部は、フェノール樹脂発泡板表面から2mm以内の領域である。

なお、フェノール樹脂発泡板の表面に面材が設けられている場合、フェノール樹脂発泡板表面の表面は、面材をはがした状態での表面である。

【0040】

図1～2を参照して、アスペクト比の測定方法を説明する。

図1に示すフェノール樹脂発泡板1は、連続走行するコンベアベルト上に配置された第一の面材2上に発泡性フェノール樹脂組成物を吐出し、その上に第二の面材3を積層し、加熱炉を通過させて発泡成形し、任意の長さに切断したものである。フェノール樹脂発泡板1の一方の面には第一の面材2が、他方の面には第二の面材3が積層している。

フェノール樹脂発泡板1は、典型的には、厚さが5～200mmである。

まず、フェノール樹脂発泡板1の流れ方向（MD方向）の中央位置で、幅方向（TD方向）の中央部および両側の縁部（端部から100mm以内）の3か所（図1中、楕円で示した位置）を例えば上面視1辺25mmの正方形に切り出し、第一の面材2および第二の面材3を剥がして3つの試験片C、G、Mを得る。

次に、得られた3つの試験片C、G、Mをそれぞれ、図2に示すように、厚み方向に沿って略5等分になるよう線引きして5つの領域とする。なお、厚みが多い場合には略5等分になるよう切断して5つの小片としてもよい。以下、各試験片から得た5つの領域を、便宜上、第一の面材2側から順に、「下」、「下中」、「中」、「上中」、「上」と称する。

【0041】

「下」、「下中」、「中」、「上中」、「上」の各領域のアスペクト比を以下の手順で測定する。

各領域について、流れ方向と直交する厚み方向の断面の中心部（図2中、円で示した位置）を倍率100倍で撮影する。撮影された画像に、長さ1800 μm 相当の直線を、縦方向（厚み方向）に2本、横方向（厚み方向と直交する方向）に2本引く。縦方向に引いた直線が横切った気泡の直線上の径を測定し、その結果から体積平均径を算出して厚み方向における気泡径とする。また、横方向に引いた直線が横切った気泡の直線上の径を測定し、その結果から体積平均径を算出して厚み方向と直交する方向における気泡径とする。

これらの気泡径からアスペクト比を算出する。

体積平均径は、以下の数式 (i) により求められる。式中、 d_{vol} は体積平均径、 n は直線が横切った気泡の数、 d は気泡の直線上の径を示す。

【0042】

【数1】

$$d_{vol} = \frac{\sum(nd^4)}{\sum(nd^3)} \quad \dots(i)$$

10

【0043】

「下」、「上」それぞれの表層部（以下、それぞれ「下表面」、「上表面」ともいう。）のアスペクト比を以下の手順で測定する。

「下」、「上」の各領域について、流れ方向と直交する厚み方向の断面を、画像中に境界部分（表面から2mmの範囲内のフェノール樹脂発泡板1の断面）が入るように、倍率100倍で撮影する。撮影された画像のフェノール樹脂発泡板1の部分に、長さ1800 μ m相当の直線を、縦方向（厚み方向）に2本、横方向（厚み方向と直交する方向）に2本引き、上記と同様にして、厚み方向における気泡径および厚み方向と直交する方向における気泡径を求め、アスペクト比を算出する。

20

【0044】

試験片C、G、Mそれぞれの「下表面」のアスペクト比を相加平均し、その値を「下表面」の気泡の平均アスペクト比とする。「下」、「下中」、「中」、「上中」、「上」、「上表面」についても同様にして気泡の平均アスペクト比を求める。

「下表面」、「下」、「下中」、「中」、「上中」、「上」、「上表面」それぞれの気泡の平均アスペクト比を相加平均することで AR_{ave} が算出される。

「下表面」、「下」、「下中」、「中」、「上中」、「上」、「上表面」それぞれの気泡の平均アスペクト比のうち、最も大きい平均アスペクト比を AR_{max} とする。

【0045】

30

気泡のアスペクト比が大きいほど、つまり気泡が縦長になるほど、フェノール樹脂発泡板の厚み方向の圧縮強度（機械強度）が上がる傾向がある。また、フェノール樹脂発泡板の表層部の気泡のアスペクト比が大きいほど、長さと同幅方向（フェノール樹脂発泡板の面内方向）の寸法安定性が低い（収縮しやすい）傾向がある。

AR_{ave} が0.8以上であれば、圧縮強度が良好である。 AR_{ave} が1.5以下であれば、長さと同幅方向の寸法安定性が良好である。

AR_{ave} は、0.8以上1.5以下であることが好ましく、0.9以上1.3以下であることがより好ましい。

【0046】

40

発泡板の中心部と表層部とでは、中心部の方が気泡のアスペクト比が大きい傾向がある。そのため、 $(AR_{max} - AR_{ave}) / AR_{ave}$ が0.180以下であれば、フェノール樹脂発泡板の全体の気泡のアスペクト比のばらつきが抑制されており、フェノール樹脂発泡板の変形、特に、アスペクト比が大きい厚み方向中央部における面内方向の収縮が抑制される。

【0047】

$(AR_{max} - AR_{ave}) / AR_{ave}$ は、0.180以下が好ましく、0.150以下がより好ましい。また、アスペクト比のばらつきが無い、すなわち $(AR_{max} - AR_{ave}) / AR_{ave}$ が0である状態が理想状態であるが、生産性の点からは、 $(AR_{max} - AR_{ave}) / AR_{ave}$ は、0.030以上が好ましく、0.040以上がより好ましく、0.050以上がさらに好ましい。

50

なお、 $(AR_{max} - AR_{ave}) / AR_{ave}$ は、例えば、フェノール樹脂発泡板を製造する際に、原料の発泡性フェノール樹脂組成物（吐出フォーム）の面方向への広がり調節することで、容易に調整できる。例えば、前記吐出フォームの面方向への広がりが大きいと $(AR_{max} - AR_{ave}) / AR_{ave}$ は小さな値になりやすい。前記吐出フォームの面方向への広がりを大きくする方法としては、例えば、発泡性フェノール樹脂組成物を吐出する吐出ノズルとして、扁平ノズルや多数分配ノズルを用いたり、発泡剤中のハロゲン化不飽和炭化水素の比率を大きくして原料の発泡性フェノール樹脂組成物の粘度を下げる等が挙げられる。

【0048】

本発明のフェノール樹脂発泡板は、さらに下記式（3）を満たすのが好ましい。

$$AR_{ave} - SAR_{ave} \leq 0.250 \quad \cdots \quad (3)$$

ここで、 AR_{ave} は、前記と同義であり、 SAR_{ave} は、前記複数の領域のうちの両端の2つの領域それぞれの表層部（つまり「下表面」および「上表面」）の気泡の平均アスペクト比を相加平均した値を示す。

$AR_{ave} - SAR_{ave}$ が0.250以下であると、フェノール樹脂発泡板中に存在する気泡のアスペクト比のばらつきが抑制され、フェノール樹脂発泡板の変形が抑制されやすくなる。 $AR_{ave} - SAR_{ave}$ は、0.250以下が好ましく、0.200以下がより好ましく、0.200以下がさらに好ましい。 $AR_{ave} - SAR_{ave}$ が0.250を超えるとフェノール樹脂発泡板の収縮率が表層と厚み方向中央部とで相対的に差が大きくなっており、フェノール樹脂発泡板の厚さ方向の断面中央部が収縮して凹みが発生する恐れがある。

また、 $AR_{ave} - SAR_{ave}$ の下限値は、特に限定されないが、生産しやすい点からは、0以上が好ましく、0.001以上がより好ましく、0.005以上がより好ましく、0.010以上がさらに好ましい。 $AR_{ave} - SAR_{ave}$ としては、0～0.250が好ましく、0.001～0.200がより好ましく、0.005～0.150がさらに好ましく、0.010～0.100が特に好ましい。

【0049】

AR_{ave} 、 $(AR_{max} - AR_{ave}) / AR_{ave}$ 、 $AR_{ave} - SAR_{ave}$ はそれぞれ、発泡性フェノール樹脂組成物の組成や特性、フェノール樹脂発泡板の製造条件等により調整できる。

例えば、発泡性フェノール樹脂組成物の粘度が低いほど、発泡時に気泡が縦方向に成長しやすく、 AR_{ave} 、 AR_{max} 、 SAR_{ave} が大きくなる傾向がある。

発泡性フェノール樹脂組成物の粘度は、例えば発泡剤の種類や組成、によって調整できる。例えば前述のように、発泡剤として、ハロゲン化不飽和炭化水素と炭化水素とを併用すると、炭化水素を単独で用いる場合に比べて、発泡性フェノール樹脂組成物の粘度が低くなる傾向がある。

また、界面活性剤の種類調整により気泡形状に異方性を持たせる、発泡剤のうち可塑効果のあるもの（ハロゲン化不飽和炭化水素、塩素化飽和炭化水素等）の量を減らす、発泡性フェノール樹脂組成物の温度や硬化速度を下げる等によっても気泡を縦方向に成長しやすくすることができる。

AR_{ave} 、 $(AR_{max} - AR_{ave}) / AR_{ave}$ 、 $AR_{ave} - SAR_{ave}$ を製造条件により調整する方法については後で説明する。

【0050】

本発明のフェノール樹脂発泡板の独立気泡率は、通常85%以上であり、90%以上であることがより好ましい。

独立気泡率は、JIS K 7138：2006に準拠して測定される。

【0051】

本発明のフェノール樹脂発泡板における平均気泡径は、150 μ m以下であることが好ましく、40～120 μ mがより好ましく、50～100 μ mがさらに好ましい。平均気泡径が上記上限値以下であれば、気泡内での対流や輻射が抑制され、フェノール樹脂発泡

板の熱伝導率が低く、断熱性がより優れる。

【0052】

フェノール樹脂発泡板の平均気泡径は、発泡剤の種類および組成、レゾール型フェノール樹脂を合成する際のフェノールとホルムアルデヒドとの比、酸触媒の量（硬化速度、架橋度、架橋後の伸長粘度）、界面活性剤の種類、発泡条件（加熱温度、加熱時間等）等により調整できる。

【0053】

本発明のフェノール樹脂発泡板の熱伝導率は、 $0.020\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以下であることが好ましく、 $0.019\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以下がより好ましい。熱伝導率が上記上限値であれば、断熱性に優れる。

10

【0054】

フェノール樹脂発泡板の熱伝導率は、平均気泡径、独立気泡率が大きく寄与するが、発泡剤の種類および組成、レゾール型フェノール樹脂を合成する際のフェノールとホルムアルデヒドとの比、酸触媒の量、界面活性剤の種類等により調整できる。例えば、上記のとおり、平均気泡径が小さいほど、フェノール樹脂発泡板の熱伝導率が低い傾向がある。また、界面活性剤がシリコン系界面活性剤、特に末端が -OH であるポリエーテル鎖を有するものである場合、他の界面活性剤を用いる場合に比べて、熱伝導率が低い傾向がある。

【0055】

本発明のフェノール樹脂発泡板は、制限酸素指数（*L i m i t e d O x y g e n I n d e x*；以下「*LOI*」ともいう。）が28%以上であることが好ましく、30%以上がより好ましい。

20

*LOI*は、規定の条件下で、試料が有炎燃焼を維持するのに必要な $23\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ の酸素と窒素との混合ガスの最小酸素濃度%（体積分率）であり、燃焼性の指標である。*LOI*が大きいほど燃焼性が低いことを示し、一般に、*LOI*が26%以上であれば難燃性を有すると判断されている。

【0056】

フェノール樹脂発泡板の*LOI*は、発泡剤の種類および組成、界面活性剤の種類、難燃剤の種類および組成とその量等により調整できる。例えば、発泡剤中の可燃性の発泡剤の含有量が少ない（ハロゲン化炭化水素の含有量が多い）ほど、*LOI*が高い。また、界面活性剤がシリコン系界面活性剤、特に末端が -OH であるポリエーテル鎖を有するものであれば、他の界面活性剤を用いる場合に比べて、*LOI*が高い傾向がある。さらに、リン系難燃剤等を添加することで*LOI*を高くすることができる。

30

【0057】

本発明のフェノール樹脂発泡板の密度（*J I S A 9511:2009*）は、 10 kg/m^3 以上であることが好ましく、 $20\sim 100\text{ kg/m}^3$ がより好ましい。

本発明のフェノール樹脂発泡板の脆性（*J I S A 9511:2009*）は、20%以下であることが好ましく、 $10\sim 18\%$ がより好ましい。

【0058】

本発明のフェノール樹脂発泡板の片面または両面に、面材が設けられていてもよい。

40

面材としては、特に制限されず、ガラス繊維不織布、スパンボンド不織布、アルミニウム箔張不織布、金属板、金属箔、合板、珪酸カルシウム板、石膏ボードおよび木質系セメント板の中から選ばれる少なくとも1種が好適である。

面材は、フェノール樹脂発泡板の片面に設けられてもよく、両面に設けられてもよい。両面に設けられる場合、各面材は、同じものであってもよいし、異なるものであってもよい。

【0059】

（フェノール樹脂発泡板の製造方法）

本発明のフェノール樹脂発泡板は、上記発泡性フェノール樹脂組成物を発泡、硬化させることにより、本発明のフェノール樹脂発泡板を製造できる。

50

本発明のフェノール樹脂発泡板の製造は、公知の発泡成形法を利用して行うことができる。以下に一例を挙げる。

【0060】

この例では、吐出装置と、吐出装置の下流側に配置された発泡成形装置と、発泡成形装置の下流側に配置された切断装置とを備える製造システムを用いる。

吐出装置は、フェノール樹脂等の原料を混合する混合部と、混合された原料（発泡性フェノール樹脂組成物）を吐出するための、流れ方向と直交する方向に沿って配置された複数のノズルとを備える。

発泡成形装置は、フレーム部および加熱手段を備える。フレーム部は、フェノール樹脂発泡板の断面形状に対応した空間が形成されるように上下左右に配置されたコンベア（下部コンベア、上部コンベア、左側コンベア、右側コンベア）を備える。下部コンベアおよび上部コンベアによって、上下方向の発泡が規制され、左側コンベアおよび右側コンベアによって、左右方向の発泡が規制されるようになっている。加熱手段によって、フレーム部を通過する発泡性フェノール樹脂組成物を加熱し、発泡、硬化できるようになっている。かかる発泡成形装置としては、例えば、特開2000-218635号公報に記載のものが挙げられる。

【0061】

この製造システムにおいて、まず、吐出装置と発泡成形装置との間に第一の面材を連続的に供給する。吐出装置にてフェノール樹脂等を混合して発泡性フェノール樹脂組成物を調製し、複数のノズルから第一の面材上に吐出する。その上に第二の面材を積層して発泡成形装置のフレーム部に導入し、30～95℃で加熱する。これにより、第一の面材と第二の面材との間で発泡性フェノール樹脂組成物が発泡、硬化して、フェノール樹脂発泡シートが形成される。このフェノール樹脂発泡シートを発泡成形装置から導出し、切断装置で任意の長さに切断する。これにより、一方の面に第一の面材が、他方の面に第二の面材が積層したフェノール樹脂発泡板が得られる。

【0062】

かかる製造方法において、第一の面材上に吐出された発泡性フェノール樹脂組成物は、発泡成形装置に導入される前にある程度発泡するが、このとき、なるべく横方向（TD方向）に広がるようにすると、その後、発泡成形装置で表面付近の気泡が上下方向に成長しやすくなって気泡のアスペクト比が大きくなり、 $(AR_{max} - AR_{ave}) / AR_{ave}$ や $AR_{ave} - SAR_{ave}$ を本発明の範囲に調整しやすくなる。

第一の面材上に吐出された発泡性フェノール樹脂組成物を横方向（TD方向）に広がるようにするには、例えば、上記吐出装置として、国際公開2014/133023号、特開2009-263468号公報、国際公開2009/66621号に記載されるような複数のダイを有する装置を用い、発泡性フェノール樹脂組成物をTD方向に所定の間隔を設けて吐出する方法が挙げられる。このように吐出された発泡性フェノール樹脂組成物はTD方向に広がりやすく、硬化後のフェノール樹脂発泡板が、本発明の式（1）～（3）を満たしやすくなる。

また、上記のような吐出装置において、例えば、発泡性フェノール樹脂組成物を吐出するダイとしてより扁平な吐出口を有するものを用いたり、吐出口の数を増やしつつ各ダイ間の間隔を小さくして面材上に吐出された発泡性フェノール樹脂組成物のTD方向に広く吐出したり、吐出装置から発泡成形装置までの距離を長くして発泡性フェノール樹脂組成物を十分に広げてから発泡硬化させたりすることで、気泡が上下方向に成長しやすくなり、硬化後のフェノール樹脂発泡板が本発明の式（1）～（3）を満たしやすくなる。

さらに、発泡剤中のハロゲン化不飽和炭化水素の比率を大きくして原料の発泡性フェノール樹脂組成物の粘度を低くして吐出された発泡性フェノール樹脂組成物の流動性を高めたりすることで、面材上に吐出された発泡性フェノール樹脂組成物がTD方向に広がりやすくなる。これにより、表面付近の気泡が上下方向に成長しやすくなり、硬化後のフェノール樹脂発泡板が本発明の式（1）～（3）を満たすように調整できる。

【実施例】

【0063】

次に、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によって何ら限定されるものではない。

後述の実施例および比較例で用いた測定方法を以下に示す。

以下の実施例4及び5は参考例である。

【0064】

(平均気泡径)

フェノール樹脂発泡板の厚さ方向のほぼ中央から試験片を切出した。試験片の厚さ方向の切断面を50倍拡大で撮影した。撮影された画像に、長さ9cmの直線を4本引いた。この際、ボイド(2mm²以上の空隙)を避けるように直線を引いた。各直線が横切った気泡の数(JIS K6400-1:2004に準じて測定したセル数)を直線毎に計数し、直線1本当たりの平均値を求めた。気泡の数の平均値で1800μmを除し、求められた値を平均気泡径とした。

10

【0065】

(熱伝導率)

JIS A 9511:2009に準拠してフェノール樹脂発泡板の熱伝導率を測定した。測定は、同じ試料について2回実施した。

【0066】

(密度)

JIS A 9511:2009に準拠してフェノール樹脂発泡板の密度を測定した。

20

【0067】

(圧縮強度)

JIS K 7220により、フェノール樹脂発泡板圧縮強度を測定した。

【0068】

(LOI)

JIS K 7201-2:2007に準拠してフェノール樹脂発泡板の酸素指数(LOI)を測定した。

【0069】

(AR特性)

以下の手順でフェノール樹脂発泡板のAR特性を測定した。

30

各例で得たフェノール樹脂発泡板(厚み約45mm)について、図1に示すように、流れ方向(MD方向)の任意の位置で、幅方向(TD方向)の中央部および両側の縁部の3か所を切り出し、第一の面材および第二の面材を剥がして3つの試験片C、G、M(幅約25mm×長さ約25mm×厚み約45mm)を得た。

得られた3つの試験片C、G、Mをそれぞれ、図2に示すように、厚み方向に略5等分(厚み約8~9mm)し、第一の面材側から順に「下」、「下中」、「中」、「上中」、「上」の領域とした。

「下」、「下中」、「中」、「上中」、「上」の各領域の気泡のアスペクト比を以下の手順で測定した。

各領域の流れ方向と直交する厚み方向の断面の中心部を倍率100倍で撮影し、撮影された画像に、長さ1800μm相当の直線を、縦方向に2本、横方向に2本引いた。縦方向に引いた直線が横切った気泡の直線上の径を測定し、その結果から体積平均径を算出して厚み方向における気泡径とした。横方向に引いた直線が横切った気泡の直線上の径を測定し、その結果から体積平均径を算出して、厚み方向と直交する方向における気泡径とした。これらの気泡径からアスペクト比を算出した。

40

「下」、「上」それぞれの表層部(「下表面」、「上表面」)のアスペクト比を以下の手順で測定した。

各領域について、流れ方向と直交する厚み方向の断面の面材との境界付近を、画像中に境界部分(フェノール樹脂発泡板1の表面)が入るように、倍率100倍で撮影し、撮影された画像に、長さ1800μm相当の直線を、縦方向に2本、横方向に2本引き、上記

50

と同様にして、厚み方向における気泡径および厚み方向と直交する方向における気泡径を求め、アスペクト比を算出した。

【0070】

試験片C、G、Mそれぞれの「下表面」のアスペクト比を相加平均し、その値を「下表面」の気泡の平均アスペクト比とした。「下」、「下中」、「中」、「上中」、「上」、「上表面」についても同様にして気泡の平均アスペクト比を求めた。

「下表面」、「下」、「下中」、「中」、「上中」、「上」、「上表面」それぞれの気泡の平均アスペクト比を相加平均することで AR_{ave} を算出した。

「下表面」、「下」、「下中」、「中」、「上中」、「上」、「上表面」それぞれの気泡の平均アスペクト比のうち、最も大きい平均アスペクト比を AR_{max} とした。

「下表面」、「上表面」それぞれの気泡の平均アスペクト比を相加平均し、その値を SAR_{ave} とした。

【0071】

(変形の抑制性)

フェノール樹脂発泡板を、成形後に 23°C ・湿度 50% 下に保管して1週間経過したときの、フェノール樹脂発泡板の変形の程度を目視で観察し、以下の基準で評価した。

○(優良)：フェノール樹脂発泡板の側面に凹みが観察されず、かつ、フェノール樹脂発泡板に反りが観察されなかった。

△(可)：フェノール樹脂発泡板の側面にわずかな凹みが観察された、または、フェノール樹脂発泡板にわずかな反りが観察されたが、許容範囲内であった。

×(不良)：フェノール樹脂発泡板の側面に顕著な凹みが観察された。または、フェノール樹脂発泡板に顕著な反りが観察された。

【0072】

<実施例1>

液状レゾール型フェノール樹脂(旭有機材工業株式会社製、商品名：PF-339)100質量部と、界面活性剤(シリコーン系界面活性剤、東レ・ダウコーニング社製「品番SH193」、ポリエーテル鎖の末端： $-\text{OH}$)4質量部、ホルムアルデヒドキャッチャー剤(尿素)4質量部とを混合した後、 20°C で8時間放置した。

得られた混合物108質量部と、発泡剤($\text{HFO}-1336\text{mzz-Z}$ ：イソペンタン $=50:50$ (質量比)の混合物)10.5質量部と、酸触媒(パラトルエンスルホン酸とキシレンスルホン酸との混合物)15.0質量部とを混合して発泡性フェノール樹脂組成物を調製した。

この発泡性フェノール樹脂組成物を、TD方向に16本配置されたノズル(吐出口の直径：縦10mm、横30mm)から、連続的に走行させている第一の面材(材質：ガラス繊維混抄紙)上に吐出させ、その上に第二の面材(材質：ガラス繊維混抄紙)を重ねて、厚さ45mm、幅1000mmとなるように抑え、これを 70°C で300秒間加熱して発泡成形した。得られたシートを長さ910mmに切断してフェノール樹脂発泡板を作製した。

【0073】

<比較例1>

発泡剤を表1に示す組成のものに変更し、発泡性フェノール樹脂組成物を、TD方向に8本配置されたノズル(吐出口の直径：縦30mm、横10mm)から、連続的に走行させている第一の面材(材質：ガラス繊維混抄紙)上に吐出させたこと以外は、実施例1と同様にしてフェノール樹脂発泡板を作製した。表1中、発泡剤の比率は質量比である(以下同様)。

【0074】

<実施例2>

発泡剤を表1に示す組成のものに変更した以外は実施例1と同様にしてフェノール樹脂発泡板を作製した。

【0075】

<実施例 3>

発泡剤を表 1 に示す組成のものに変更した以外は実施例 1 と同様にしてフェノール樹脂発泡板を作製した。

【0076】

<実施例 4>

発泡剤を表 1 に示す組成のものに変更した以外は実施例 1 と同様にしてフェノール樹脂発泡板を作製した。

【0077】

<実施例 5>

発泡剤を表 1 に示す組成のものに変更した以外は実施例 1 と同様にしてフェノール樹脂発泡板を作製した。

【0078】

各例で得られたフェノール樹脂発泡板について、AR 特性、平均気泡径、熱伝導率、密度、圧縮強度、LOI を測定し、表面の寸法安定性を評価した。結果を表 2 に示す。

【0079】

【表 1】

	発泡剤1		発泡剤2	
	種類	比率	種類	比率
実施例1	HFO1336mzz-Z	50	イソペンタン	50
比較例1	HFO1336mzz-Z	50	ノルマルペンタン	50
実施例2	HCFO1233zd-E	70	イソペンタン	30
実施例3	HCFO1233zd-E	90	イソペンタン	10
実施例4	HFO1336mzz-Z	100	-	-
実施例5	HCFO1233zd-E	70	イソプロピルクロライド	30

【0080】

【表 2】

	AR						
	上表面	上	上中	中	下中	下	下表面
実施例1	0.906	0.907	0.945	0.898	0.989	0.906	0.883
比較例1	0.917	0.802	1.106	1.037	0.821	0.882	0.868
実施例2	0.907	0.872	0.977	0.987	0.954	0.822	0.649
実施例3	0.911	0.876	0.944	0.999	0.963	0.816	0.721
実施例4	1.099	0.922	1.082	1.062	0.865	0.901	0.956
実施例5	0.770	0.900	0.883	0.927	0.967	0.876	0.828

10

	ARave	ARmax	SARave	(ARmax-ARave) /ARave	A Rave-SARave
実施例1	0.919	0.989	0.895	0.076	0.025
比較例1	0.919	1.106	0.893	0.203	0.026
実施例2	0.881	0.987	0.778	0.120	0.103
実施例3	0.890	0.999	0.816	0.122	0.074
実施例4	0.984	1.099	1.028	0.117	-0.044
実施例5	0.911	0.967	0.879	0.062	0.032

20

	平均気泡径 (μm)	熱伝導率 ($\text{W/m}\cdot\text{K}$)	密度 (g/m^3)	圧縮強度 (N/cm^2)	LOI (%)	変形の 抑制性
実施例1	52.6	0.01935	31.7	14.2	34.6	○
比較例1	59.2	0.01937	30.1	14.6	33.8	×
実施例2	62.1	0.01864	29.7	14.5	34.5	○
実施例3	67.5	0.01792	31.1	13.8	36.8	○
実施例4	52.3	0.01677	30.7	15.8	35.9	△
実施例5	61.1	0.01703	30.5	13.7	33.8	○

30

【0081】

上記結果に示すとおり、式（1）、（2）を満たす実施例1～5のフェノール樹脂発泡板は、熱伝導率が十分に高く、断熱性に優れていた。また、変形が十分に抑制されていた。

一方、式（2）を満たさない比較例1のフェノール樹脂発泡板は、変形を十分に抑制できなかった。

【産業上の利用可能性】

40

【0082】

本発明のフェノール樹脂発泡板にあっては、断熱性および変形の抑制性に優れる。したがって、産業上大いに有用であり、集合住宅、戸建住宅、倉庫等、高い断熱性を求められる建造物用の断熱材等として特に有用である。

【符号の説明】

【0083】

1、100 フェノール樹脂発泡板； 2 第一の面材； 3 第二の面材

【図 1】

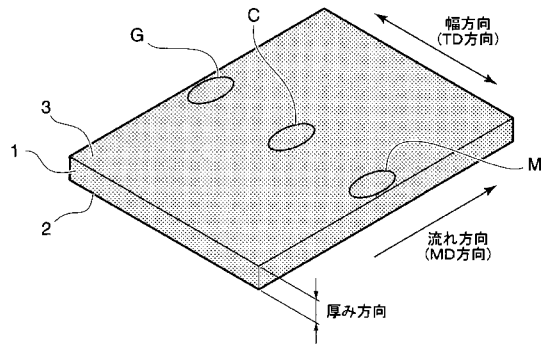


図 1

【図 3】



図 3

【図 2】

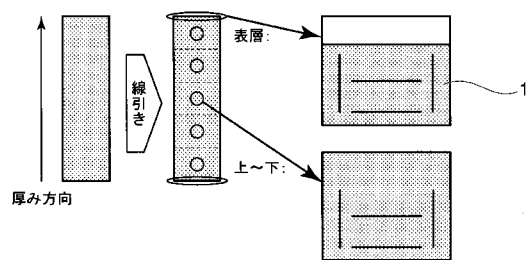


図 2

フロントページの続き

(72)発明者 永森 文剛

岡山県岡山市東区古都宿 2 1 0 番地 岡山積水工業株式会社内

Fターム(参考) 4F074 AA60 BA35 BA37 BA38 BA39 BA43 BA53 BB01 BC01 CA22

CC04Y CC22X DA02 DA03 DA12 DA14 DA18 DA32