

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4021673号  
(P4021673)

(45) 発行日 平成19年12月12日(2007.12.12)

(24) 登録日 平成19年10月5日(2007.10.5)

(51) Int.C1.

F 1

<b>C08J</b> 9/35	<b>(2006.01)</b>	C08J 9/35	C F B
<b>B29B</b> 17/00	<b>(2006.01)</b>	B29B 17/00	Z A B
<b>B29K</b> 61/04	<b>(2006.01)</b>	B29K 61/04	
<b>C08L</b> 61/06	<b>(2006.01)</b>	C08L 61/06	

請求項の数 2 (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2002-17255 (P2002-17255)  
 (22) 出願日 平成14年1月25日 (2002.1.25)  
 (65) 公開番号 特開2003-213031 (P2003-213031A)  
 (43) 公開日 平成15年7月30日 (2003.7.30)  
 審査請求日 平成17年1月14日 (2005.1.14)  
 審判番号 不服2005-24518 (P2005-24518/J1)  
 審判請求日 平成17年12月20日 (2005.12.20)

(73) 特許権者 390018717  
 旭化成建材株式会社  
 東京都港区東新橋二丁目12番7号  
 (73) 特許権者 501127338  
 社団法人日本建材・住宅設備産業協会  
 東京都中央区日本橋浜町2-17-8  
 (74) 代理人 100103436  
 弁理士 武井 英夫  
 (74) 代理人 100068238  
 弁理士 清水 猛  
 (74) 代理人 100095902  
 弁理士 伊藤 機  
 (74) 代理人 100108693  
 弁理士 鳴井 義夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】フェノール樹脂フォームの製造方法

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

フェノール樹脂に界面活性剤、発泡剤および硬化触媒を添加して、発泡硬化させるフェノール樹脂フォームの製造方法において、フェノール樹脂フォーム粉をフェノール樹脂100重量部に対して0.01重量部以上50重量部以下混合し、発泡硬化させることを特徴とするフェノール樹脂フォームの製造方法。

## 【請求項2】

混合するフェノール樹脂フォーム粉の割合が、フェノール樹脂100重量部に対して1重量部以上30重量部以下であることを特徴とする請求項1記載のフェノール樹脂フォームの製造方法。

10

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、フェノール樹脂フォームを再利用したフェノール樹脂フォームの製造方法に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

フェノール樹脂フォームは、有機樹脂フォームの中でも特に難燃性、耐熱性、低発煙性、寸法安定性、耐溶剤性、加工性等に優れているため、各種建築材料として広く利用されている。特に、特開平1-138244号公報において優れた断熱性能を有すフェノール

20

樹脂フォームの製造方法が紹介されている。

これまでフェノール樹脂フォームの様な熱硬化性樹脂は軟化・溶融しないので、その廃棄物のリサイクルは困難とされてきた。しかし近年、省資源の観点からこれらの熱硬化性樹脂の廃棄物を再利用する方法が検討されている。

【0003】

フェノール樹脂廃棄物はこれまでに、固形化燃料や活性炭として利用する方法が紹介されている（特開平6-211513号公報、特開平7-69614号公報）が、用途が限定期であることと経済的困難性もあり広く普及するに至っていない。

特に省資源という観点において、フェノール樹脂廃棄物をケミカルリサイクルや、マテリアルリサイクルする方法も多く検討されている。

超臨界状態もしくは亜臨界状態の水を溶媒とし、酸素、空気又は過酸化水素を加えて酸化分解する方法（特開平10-287766号公報）等が提案されている。この場合、超臨界状態もしくは亜臨界状態を維持する為に多くのエネルギーを消費するという欠点がある。

【0004】

他にも、特開平8-269227号公報では、熱硬化性樹脂硬化物を粉碎して粒子状とし、これを樹脂100重量部に対して10~90重量部のフェノール類存在下で加熱して反応させ、成形・加工に必要な流動性および架橋硬化性を付与してプレス成形する方法が紹介されている。

これらはいずれもフェノール樹脂フォームに多くのエネルギーを費やして様々な処理を施し、別の商品として再利用する方法であり、経済的観点からも望ましい方法ではない。

また、粉碎した発泡体を接着剤等と混ぜ合わせ、加熱圧縮成形して再製品化する取り組みもなされている。しかし、粉碎した発泡体を使用して加熱圧縮成形するだけでは、その製品の用途は限られ積極的な再利用は困難となる。

そこで、経済的観点からも望ましい、積極的な再利用であるフェノール樹脂フォーム製造への利用方法が切望されてきた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、廃材であるフェノール樹脂フォームを原料として使用し、エネルギー消費が少なく、通常のフェノール樹脂フォームと同等の性能を有するフェノール樹脂フォームの製造方法を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、前記課題を解決するため、フェノール樹脂フォーム粉を混合した樹脂を使用して発泡体を成形する際に、諸性能を損なうことなくフェノール樹脂フォームの成形が可能であることを見出し、本発明をなすに至った。

すなわち、本発明は、

[1] フェノール樹脂に界面活性剤、発泡剤および硬化触媒を添加して、発泡硬化させるフェノール樹脂フォームの製造方法において、フェノール樹脂フォーム粉をフェノール樹脂100重量部に対して0.01重量部以上50重量部以下混合し、発泡硬化させることを特徴とするフェノール樹脂フォームの製造方法、

[2] 混合するフェノール樹脂フォーム粉の割合が、フェノール樹脂100重量部に対して1重量部以上30重量部以下であることを特徴とする請求項1記載のフェノール樹脂フォームの製造方法、

である。

【0007】

【発明の実施の形態】

本発明におけるフェノール樹脂フォームの製造方法は、少なくともフェノール樹脂にフェノール樹脂フォーム粉を混合し、界面活性剤、発泡剤および硬化触媒を添加し、これらを一様に分散させオーブン等を用いて発泡硬化させることによって得られる。

10

20

30

40

50

本発明で使用するフェノール樹脂としては、アルカリ金属水酸化物またはアルカリ土類金属水酸化物によって合成したレゾール型フェノール樹脂の他、酸触媒によって合成したノボラック型フェノール樹脂、アンモニアによって合成したアンモニアレゾール型フェノール樹脂、又はナフテン酸鉛などにより合成したベンジルエーテル型フェノール樹脂が挙げられ、中でもレゾール型フェノール樹脂が好ましい。

#### 【0008】

本発明で使用するフェノール樹脂のフェノール類対アルデヒド類の出発モル比は1:1から1:4.5が好ましく、より好ましくは1:1.5から1:2.5の範囲内である。本発明においてフェノール樹脂合成の際に好ましく使用されるフェノール類としては、フェノール自体、および他のフェノール類であり、他のフェノール類の例としては、レゾルシノール、カテコール、o-、m-およびp-クレゾール、キシレノール類、エチルフェノール類、p-tertブチルフェノール等が挙げられる。2核フェノール類もまた使用できる。10

本発明で好ましく使用されるアルデヒド類としては、ホルムアルデヒド自体、および他のアルデヒド類であり、他のアルデヒド類の例としては、グリオキサール、アセトアルデヒド、クロラール、フルフラール、ベンズアルデヒド等が挙げられる。添加剤として尿素、ジシアングニアミドやメラミン等を加えてもよい。

#### 【0009】

レゾール型フェノール樹脂を使用する際には、40における粘度が3,000mPa·s以上100,000mPa·s以下が好ましく、より好ましくは5,000mPa·s以上50,000mPa·s以下である。また、水分量は3wt%以上30wt%以下が好ましい。20

フェノール樹脂フォーム粉とフェノール樹脂との混合方法は特に限定されず、ハンドミキサーやピンミキサー等を利用して混合してもよいし、二軸押し出し機等を用いても良い。フェノール樹脂フォーム粉をフェノール樹脂に混合する段階も特に限定されず、フェノール樹脂の合成終了後、各添加剤を加える前後でも良く、粘度調整した後でも良いし、界面活性剤または/および発泡剤と共に混合しても良い。ただし、フェノール樹脂フォーム粉をフェノール樹脂に添加することで、全体の粘度は上昇するため、粘度調整前のフェノール樹脂にフェノール樹脂フォーム粉を添加する際には、フェノール樹脂の粘度調整は水分量等で推定しながら行なうことが好ましい。また、フェノール樹脂フォーム粉はフェノール樹脂に必要量混合しておいても良いし、高濃度のフェノール樹脂フォーム粉入りフェノール樹脂をマスターbatchとして用意しておき、フェノール樹脂に必要量添加しても良い。30

#### 【0010】

界面活性剤及び発泡剤は、フェノール樹脂に予め添加しておいても良いし、硬化触媒と同時に添加しても良い。

界面活性剤は、一般にフェノール樹脂フォームの製造に使用されるものを使用できるが、中でもノニオン系の界面活性剤が効果的であり、例えば、エチレンオキサイドとプロピレンオキサイドの共重合体であるアルキレンオキサイドや、アルキレンオキサイドとヒマシ油の縮合物、アルキレンオキサイドとノニルフェノール、ドデシルフェノールのようないくつかのアルキルフェノールとの縮合生成物、更にはポリオキシエチレン脂肪酸エステル等の脂肪酸エステル類、ポリジメチルシロキサン等のシリコーン系化合物、ポリアルコール類等が好ましい。界面活性剤は一種類で用いても良いし、二種類以上を組み合わせて用いても良い。また、その使用量についても特に制限はないが、フェノール樹脂組成物100重量部当たり0.3~1.0重量部の範囲で好ましく使用される。40

#### 【0011】

本発明で使用する発泡剤としては、トリクロロトリフルオロエタン(CFC-113)、トリクロロモノフルオロエタン(CFC-11)等のCFC類や、ジクロロフルオロエタン(HCFC-123)、ジクロロフルオロエタン(HCFC-141b)等のHCFC類、もしくは1,1,1,2-テトラフルオロエタン(HFC-134a)、1,1-50

ジフルオロエタン (HFC-152a) のHFC類、あるいはシクロヘキサン、シクロペンタン、ノルマルペンタン等のHC類、二酸化炭素等が挙げられる。これらの発泡剤は一種類で用いても、二種類以上の組み合わせでもよい。また、発泡核剤として窒素、ヘリウム、アルゴン、空気などの低沸点物質を発泡剤に添加して使用してもよい。

## 【0012】

本発明で使用する硬化触媒は特に限定はしないが、水を含む酸を使用すると発泡体気泡壁の破壊等が起こる恐れがある。そのため無水リン酸や無水アリールスルホン酸が好ましいと考えられる。無水アリールスルホン酸としてはトルエンスルホン酸やキシレンスルホン酸、フェノールスルホン酸、置換フェノールスルホン酸、キシレノールスルホン酸、置換キシレノールスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸等があげられ、これらを一種類で用いても、二種類以上の組み合わせでもよい。また、硬化助剤として、レゾルシノール、クレゾール、サリゲニン (o-メチロールフェノール)、p-メチロールフェノール等を添加してもよい。また、これらの硬化触媒を、ジエチレングリコール、エチレングリコール等の溶媒で希釈してもよい。

## 【0013】

フェノール樹脂フォーム粉入りフェノール樹脂に硬化触媒を添加したら、ピンミキサー等を使用して出来るだけ速やかに硬化触媒を一様に分散させ、硬化させる。発泡剤の使用量は、その種類により異なる。例えば、発泡剤にHFC-134aを使用する場合、フェノール樹脂100重量部に対して、好ましくは3重量部以上30重量部以下、より好ましくは5重量部以上20重量部以下で使用される。ノルマルペンタン50wt%とイソブタン50wt%の混合物を用いる場合、好ましくは3重量部以上20重量部以下、より好ましくは5重量部以上17重量部未満で使用される。

## 【0014】

硬化触媒もその種類により使用量は異なり、無水リン酸を用いる場合、好ましくは5重量部以上30重量部以下、より好ましくは8重量部以上25重量部以下で使用される。パラトルエンスルホン酸一水和物60wt%とジエチレングリコール40wt%の混合物を使用する場合、フェノール樹脂100重量部に対して、好ましくは3重量部以上30重量部以下、より好ましくは5重量部以上20重量部以下で使用される。

硬化温度は好ましくは40以上130以下であり、より好ましくは60以上110以下である。硬化は一段階で行っても良いし、硬化の具合にあわせ硬化温度を変えて数段階に分けて硬化させても良い。

## 【0015】

本発明におけるフェノール樹脂フォーム粉とはフェノール樹脂フォームを粉碎することによって得られる粉末のことである。フェノール樹脂フォームはプレス機等を用いて圧縮したものでも良いし、圧縮しないものでも良い。

フェノール樹脂フォーム粉の嵩密度は、フェノール樹脂フォームの密度や圧縮率によって任意に選択できるので特に限定しない。

## 【0016】

フェノール樹脂フォーム粉の粒径は粉碎の方法により任意の大きさを選択できる。本発明では粉末の粒径を特に限定しないが、10mmを超える粒が混入すると成形体の性能に斑ができるため好ましくない。そのため、フェノール樹脂フォーム粉は粉碎後に篩等を使用して大きな粒を除くことが好ましい。また、平均粒径を5μm以下にするためには多大のエネルギーが必要となり好ましくない。そのため、好ましくは平均粒径10mm以下5μm以上、より好ましくは1mm以下5μm以上、更に好ましくは500μm以下5μm以上の粒径であるフェノール樹脂フォーム粉を使用する。

## 【0017】

フェノール樹脂と混合するフェノール樹脂フォーム粉の量はフェノール樹脂100重量部に対して50重量部を超えるとフェノール樹脂に対して過多となり発泡成形することが著しく困難となると考えられる。そのため、添加するフェノール樹脂フォーム粉は50重量部以下である。また、添加量が0.01重量部未満ではフェノール樹脂フォーム粉を添

10

20

20

30

40

50

加する意味が薄れる。そのため、添加量は 0.01 重量部以上、50 重量部以下が好ましくは 1 重量部以上 30 重量部以下、特に好ましくは 3 重量部以上 25 重量部以下である。

フェノール樹脂フォームは一般に触媒由来の遊離酸を含んでいるため、大量にフェノール樹脂にフェノール樹脂フォーム粉を添加した際、フェノール樹脂が反応して分子量が高くなり取り扱いが困難となったり、硬化したりする恐れがある。これを防止するため必要であればフェノール樹脂フォーム粉の洗浄等の処理を施すことができる。洗浄には水や弱アルカリ性水溶液等が利用できる。

本発明において、フェノール樹脂フォーム粉の添加量に関してはフェノール樹脂に添加剤を加える場合は、界面活性剤、発泡剤および硬化触媒を除く、添加剤を加えた後のフェノール樹脂 100 重量部を指す。

10

#### 【0018】

本発明においてフェノール樹脂フォームとは、多数の気泡が硬化反応によって成形されたフェノール樹脂中に一様に分散した状態で存在する発泡体である。なお、変形セル構造とはフェノール樹脂フォームを形成するセル断面の縦径と横径の比において横径を 1 としたとき、縦径が 2 以上のセルのことである。また、通常のセル構造とは横径を 1 としたとき、縦径が 2 未満 1 以上のセルのことである。セルの縦径とは、セル断面を横断する径のうち最も長い径のことであり、セルの横径とはセル断面の縦径の中心を直角に横切る径のことである。縦径と横径の比は、セルの横径に対する縦径の比（縦径 / 横径）のことである。

#### 【0019】

20

該変形セル構造は、フェノール樹脂フォーム粉をフェノール樹脂に混合した原料を用いてフェノール樹脂フォームを製造することによって形成される。

図 1 は変形セル構造を有するフェノール樹脂フォーム表面を 100 倍に拡大した SEM 写真であり、その中の で囲った部分が変形セルである。

図 2 は該変形セルを 500 倍に拡大した SEM 写真で、縦径と横径を示している。この変形セルでは縦径と横径の比（縦径 / 横径）は約 3.8 である。

また、図 3 は変形セル構造を有さないフェノール樹脂フォームの SEM 写真であり、全てのセルの縦径と横径の比（縦径 / 横径）は 2 未満、1 以上となっている。

#### 【0020】

本発明におけるフェノール樹脂フォームの独立気泡率は 80 % 以上が好ましく、さらに好ましくは 90 % 以上である。独立気泡率が 80 % 未満であるとフェノール樹脂フォーム中の発泡剤が空気と置換して断熱性能の低下が著しくなる恐れがあるばかりではなく、フェノール樹脂フォームの表面脆性が増加して機械的実用性能を満足しなくなる懸念がある。

30

本発明におけるフェノール樹脂フォームの密度は、発泡剤の割合、硬化時のオープン温度等の条件により所望の値を選択できるが、好ましくは  $10 \text{ kg/m}^3$  以上  $80 \text{ kg/m}^3$  以下であり、より好ましくは  $20 \text{ kg/m}^3$  以上  $50 \text{ kg/m}^3$  以下である。密度が  $10 \text{ kg/m}^3$  未満だと圧縮強度等の機械的強度が小さくなり、発泡体の取り扱い時に破損が起こりやすくなり、表面脆性も増加する。逆に密度が  $80 \text{ kg/m}^3$  を超えると樹脂部の伝熱が増大し断熱性能が低下する恐れがある。

40

#### 【0021】

本発明におけるフェノール樹脂フォームの平均気泡径は  $10 \mu\text{m}$  以上  $200 \mu\text{m}$  以下であり、より好ましくは  $20 \mu\text{m}$  以上  $150 \mu\text{m}$  以下である。平均気泡径が  $10 \mu\text{m}$  未満であると、気泡壁の厚さに限界があることから、必然的に発泡体密度が高くなり、その結果発泡体における樹脂部の伝熱割合が増加してフェノール樹脂フォームの断熱性能は不十分となる恐れがある。また、逆に  $200 \mu\text{m}$  を超えると、輻射による熱伝導率が増加するようになり、発泡体の断熱性能が低下する。

本発明における熱伝導率は  $0.010 \text{ W/m}\cdot\text{K}$  以上  $0.032 \text{ W/m}\cdot\text{K}$  以下であり、好ましくは  $0.010 \text{ W/m}\cdot\text{K}$  以上  $0.030 \text{ W/m}\cdot\text{K}$  以下、より好ましくは  $0.010 \text{ W/m}\cdot\text{K}$  以上  $0.028 \text{ W/m}\cdot\text{K}$  以下、更に好ましくは  $0.010 \text{ W/m}\cdot\text{K}$

50

以上  $0.025 \text{ W/m}\cdot\text{K}$  以下である。

【0022】

次に本発明におけるフェノール樹脂、フェノール樹脂フォームの組成、構造、特性の評価方法及び、フェノール樹脂フォーム粉の構造に関して説明する。

本発明におけるフェノール樹脂の粘度は回転粘度計（東機産業（株）製 R-100型、ローター部は  $3^\circ \times R-14$ ）を用い 40 で測定した。

フェノール樹脂の水分量は、以下のようにして測定した。

水分量を測定した脱水メタノール（関東化学（株）製）にフェノール樹脂を  $3 \text{ wt\%}$  から  $7 \text{ wt\%}$  の範囲で溶解して、その溶液の水分量を測定して、フェノール樹脂中の水分量を求めた。測定にはカールフィッシャー水分計（京都電子工業（株）製 MKC-510）<sup>10</sup> を用いた。

【0023】

本発明における変形セルの観察は次のように行った。

フェノール樹脂フォームサンプルの厚み方向のほぼ中央を表裏面に平行に切削し、<sup>20</sup>  $10 \text{ cm}$  角の範囲を  $5 \text{ cm}$  角づつ 4 個に分割し切削面を観察した。観察には走査型電子顕微鏡（SEM）（（株）日立製作所製、S-3000N）を使用し、加速電圧  $5.0 \sim 20.0 \text{ kV}$ 、高真空モードで測定を行った。変形セルの探索は 100 倍拡大写真により行い、発見した変形セルの縦 × 横比の測定は 500 倍拡大写真を使用して行った。

【0024】

独立気泡率は、フェノール樹脂フォームより直径  $35 \text{ mm} \sim 36 \text{ mm}$  の円筒試料をコルクボーラーで割り貫き、高さ  $30 \text{ mm} \sim 40 \text{ mm}$  に切りそろえた後、空気比較式比重計（東京サイエンス社製、1,000型）の標準使用方法により試料容積を測定する。その試料容積から、試料重量と樹脂密度から計算した気泡壁の容積を差し引いた値を、試料の外寸から計算した見かけの容積で割った値であり、ASTM-D-2856 に従い測定した。ここでフェノール樹脂の密度は  $1.3 \text{ kg/l}$  とした。

密度は、<sup>20</sup>  $20 \text{ cm}$  角のフェノール樹脂フォームを試料とし、この試料の面材、サイディング材を取り除いて重量と見かけ容積を測定して求めた値であり、JIS-K-7222 に従い測定した。

【0025】

本発明におけるフェノール樹脂フォームの平均気泡径とは、発泡体断面の 50 倍拡大写真上に  $9 \text{ cm}$  の長さの直線を 4 本引き、各直線が横切った気泡の数の平均値で  $1,800 \mu\text{m}$  を割った値であり、<sup>30</sup> JIS-K-6402 に準じて測定したセル数より計算した平均値である。

フェノール樹脂フォームの熱伝導率は、フェノール樹脂フォームサンプル  $200 \text{ mm}$  角、低温板 5 、高温板 35 で JIS-A-1412 の平板熱流計法に従い測定した。

フェノール樹脂フォームの圧縮強さは、<sup>40</sup> JIS-K-7220 に従い、規定ひずみを 0.05 として測定した。

フェノール樹脂フォーム粉の平均粒径は、レーザー回析光散乱方式粒径分布測定装置（日機装（株）製、マイクロトラック HRA ; 9320-X100）を使用し、粉末を水中に一様に分散させるため超音波で 1 分間処理した後に測定した。

【0026】

次に、実施例および参考例によって本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例などにより何ら限定されるものではない。

<フェノール樹脂の合成>

反応器に  $37 \text{ wt\%}$  ホルムアルデヒド（和光純薬社製、試薬特級） $5,000 \text{ g}$  と  $99 \text{ %}$  フェノール（和光純薬社製、試薬特級） $3,000 \text{ g}$  を仕込み、プロペラ回転式の攪拌機により攪拌し、温調機により反応器内部液温度を  $40$  に調整する。次いで、 $50 \text{ wt\%}$  水酸化ナトリウム水溶液を  $60 \text{ g}$  加え、反応液を  $40$  から  $85$  に上昇させ、 $110$  分間保持した。その後、反応液を  $5$  まで冷却する。これをフェノール樹脂 A とする。

【0027】

一方、別の反応器に 37 w t % ホルムアルデヒド 1,080 g と水 1,000 g と 50 w t % 水酸化ナトリウム水溶液 78 g を加え、尿素（和光純薬社製、試薬特級）1,600 g を仕込み、プロペラ回転式の攪拌機により攪拌し、温調機により反応器内部液温度を 40 に調整する。次いで、反応液を 40 から 70 に上昇させ 60 分間保持した。これをメチロール尿素 U とする。

次に、フェノール樹脂 A 8,060 g にメチロール尿素 U を 1,350 g 混合して液温度を 60 に上昇させ 1 時間保持した。次いで反応液を 30 まで冷却し、パラトルエンスルホン酸一水和物の 50 w t % 水溶液で pH を 6 に中和した。この反応液を、60 で脱水処理して粘度および水分量を測定したところ、40 における粘度は 5,700 mPa · s、水分量は 5 w t % であった。これをフェノール樹脂 A - U とする。 10

#### 【0028】

#### 【実施例 1】

フェノール樹脂 A - U : 100 重量部に対して、界面活性剤としてエチレンオキサイド - プロピレンオキサイドのブロック共重合体（BASF 製、プロニック F 127；商品名）を 3.5 重量部の割合で混合した。

フェノール樹脂フォーム（旭化成（株）製、ネオマフォーム）を、面材を除去した後、10 cm<sup>3</sup> 程度の大きさに切断してヘンシリミキサー（（株）三井三池製作所製、FM 20B）で 10 分間粉碎した後、呼び寸法 4 mm の網篩にかけてフェノール樹脂フォーム粉を作成した。このフェノール樹脂フォーム粉をレーザー回析光散乱方式粒径分布測定装置で測定したところ、平均粒径は 9.4 μm であった。 20

#### 【0029】

この粉末を、フェノール樹脂 A - U 100 重量部に対して 5 重量部添加し、二軸押し出し機（（株）テクノベル製）によって混練した。フェノール樹脂フォーム粉入りフェノール樹脂のフェノール樹脂分を 100 重量部に対して、発泡剤としてノルマルペンタンを 8 質量部、硬化触媒としてキシレンスルホン酸（ティカ（株）製、ティカトックス 110）80 w t % とジエチレングリコール 20 w t % の混合物を 10 重量部を、15 に温調したピンミキサーに連続的に供給し一様に攪拌した。ミキサーから出てきた混合物を、硬化反応中に発生する水分を外部に放出できるように設計した厚み 3.0 mm × 3.0 mm × 3.0 mm の型枠に 75 g 流し込み、80 のオープンに 2 時間保持してフェノール樹脂フォームを製造した。型枠の内側には予め表面材としてポリエステル製不織布（旭化成（株）製、スパンボンド E 1040）を貼り付けておき発泡硬化後にフェノール樹脂フォームを容易に型枠から取り外せるようにした。 30

得られたフェノール樹脂フォームの評価結果を表 1 に示す。

#### 【0030】

#### 【実施例 2】

実施例 1 と同様に粉碎したフェノール樹脂フォーム粉（平均粒径 9.3 μm）の添加量を 10 重量部に変更した以外は実施例 1 と同様に行った。触媒、発泡剤を加え、均一混練したのち 70 オープンで 6 時間硬化させてフェノール樹脂フォームを得た。得られたフェノール樹脂フォームの評価結果を表 1 に示す。

#### 【実施例 3】

実施例 1 と同様に粉碎したフェノール樹脂フォーム粉（平均粒径 9.5 μm）の添加量を 20 重量部に変更した以外は実施例 1 と同様に行った。触媒、発泡剤を加え、均一混練したのち 70 オープンで 6 時間硬化させてフェノール樹脂フォームを得た。得られたフェノール樹脂フォームの評価結果を表 1 に示す。 40

#### 【0031】

#### 【実施例 4】

実施例 1 と同様に粉碎したフェノール樹脂フォーム粉（平均粒径 9.6 μm）の添加量を 30 重量部に変更した以外は実施例 1 と同様に行った。触媒、発泡剤を加え、均一混練したのち 70 オープンで 6 時間硬化させてフェノール樹脂フォームを得た。得られたフェノール樹脂フォームの評価結果を表 1 に示す。 50

**【実施例 5】**

実施例 1 と同様に粉碎したフェノール樹脂フォーム粉を水で洗浄して遊離酸を除去した後乾燥させた。乾燥後の平均粒径は  $93 \mu\text{m}$  であった。フェノール樹脂フォーム粉の添加量を 50 重量部に変更した以外は実施例 1 と同様に行つた。触媒、発泡剤を加え、均一混練したのち 70 オープンで 6 時間硬化させてフェノール樹脂フォームを得た。得られたフェノール樹脂フォームの評価結果を表 1 に示す。

**【0032】****【実施例 6】**

フェノール樹脂フォーム（日東紡（株）製ファイヤロック CBS）を実施例 1 と同様に粉碎した。得られたフェノール樹脂フォーム粉の平均粒径は  $99 \mu\text{m}$  であった。 10

フェノール樹脂フォーム粉に上記で得られた日東紡（株）製 CBS のフェノール樹脂フォーム粉を使用した以外は実施例 1 と同様に行つた。触媒、発泡剤を加え、均一混練したのち 70 オープンで 6 時間硬化させてフェノール樹脂フォームを得た。得られたフェノール樹脂フォームの評価結果を表 1 に示す。

**【0033】****【実施例 7】**

実施例 1 と同様に粉碎したフェノール樹脂フォーム粉（平均粒径  $92 \mu\text{m}$ ）を使用し、実施例 1 と同様にしてミキサーから出てきた混合物を、硬化中に発生する水分を外部に放出できるように設計したダブルコンベアーに連続的に供給した以外は実施例 1 と同様に行つた。ダブルコンベアーの内側には表面材としてポリエステル製不織布（旭化成（株）製、スパンボンド E 1040）を連続して供給できるようにし、ミキサーから出てきた混合物を不織布で挟み込むように 90 のダブルコンベアーへ送り、20 分の滞留時間で硬化させたのち、105 のオープンで 2 時間キュアしてフェノール樹脂フォームを得た。得られたフェノール樹脂フォームの評価結果を表 1 に示す。 20

**【0034】****【実施例 8】**

実施例 1 と同様に粉碎したフェノール樹脂フォーム粉を水で洗浄して遊離酸を除去した後乾燥させた。乾燥後の平均粒径は  $94 \mu\text{m}$  であった。フェノール樹脂フォーム粉の添加量を 50 重量部に変更した以外は実施例 7 と同様に行つた。ダブルコンベアーの内側には表面材としてポリエステル製不織布（旭化成（株）製、スパンボンド E 1040）を連続して供給できるようにし、ミキサーから出てきた混合物を不織布で挟み込むように 90 のダブルコンベアーへ送り、20 分の滞留時間で硬化させたのち、105 のオープンで 2 時間キュアしてフェノール樹脂フォームを得た。得られたフェノール樹脂フォームの評価結果を表 1 に示す。 30

**【参考例 1】**

フェノール樹脂フォーム粉を混合しなかった以外は実施例 1 と同様に行ってフェノール樹脂フォームを得た。得られたフェノール樹脂フォームの評価結果を表 1 に示す。

**【0035】****【表 1】**

表 1

斜線	密度 (Kg/m <sup>3</sup> )	5%圧縮強度 (N)	独立気泡率 (%)	変形セル 数	熱伝導率 (W/m·K)
実施例 1	27.2	1670	93	6	0.020
実施例 2	27.8	1540	92	9	0.020
実施例 3	28.9	1510	93	11	0.021
実施例 4	29.5	1420	91	23	0.021
実施例 5	39.5	1240	90	32	0.025
実施例 6	27.5	1600	93	4	0.020
実施例 7	27.5	1660	93	7	0.020
実施例 8	38.7	1280	91	33	0.024
参考例 1	27.1	1700	93	0	0.020

## 【0036】

## 【発明の効果】

本発明によって、これまで困難であった熱硬化性樹脂の積極的な再利用が可能となり、製造性や性能においても全く問題のないフェノール樹脂フォームを得ることができる。

## 【図面の簡単な説明】

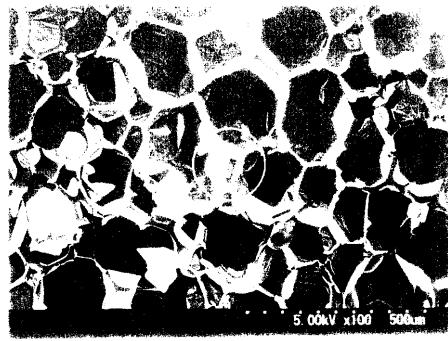
【図 1】 実施例 1 で得られたフェノール樹脂フォームの SEM 写真である。

10

【図 2】 図 1 の SEM 写真の中の で囲った変形セルの拡大 SEM 写真である。

【図 3】 参考例 1 で得られたフェノール樹脂フォームの SEM 写真である。

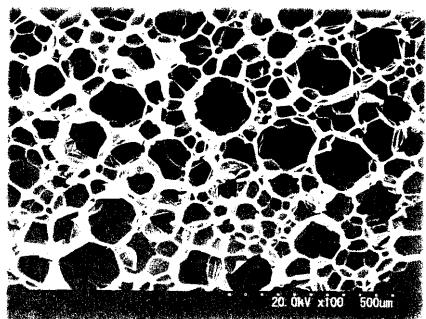
【図 1】



【図 2】



【図3】



---

フロントページの続き

(72)発明者 菅野 普  
神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成株式会社内

(72)発明者 桑原 積  
茨城県猿島郡境町西泉田1443-3 旭化成株式会社内

合議体

審判長 井出 隆一

審判官 宮坂 初男

審判官 高原 慎太郎

(56)参考文献 特開2000-103898(JP, A)  
特開2002-080692(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08J9/00-9/42