(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第4879024号
(P4879024)
(45)発行日　平成24年2月15日(2012.2.15)　(24)登録日　平成23年12月9日(2011.12.9)

(51)Int.Cl.　　F I
C08J 9/04 (2006.01)　C08J 9/04 107
B29C 47/00 (2006.01)　C08J 9/04 CET
B29K 105/04 (2006.01)　B29C 47/00
B29K 105:04

請求項の数 17　(全 15 頁)

(21)出願番号　特願2006-541658 (P2006-541658)
(86)(22)出願日　平成16年11月22日 (2004.11.22)
(65)公表番号　特表2007-512425 (P2007-512425A)
(43)公表日　平成19年5月17日 (2007.5.17)
(86)国際出願番号　PCT/US2004/039336
(87)国際公開番号　WO2005/054349
(87)国際公開日　平成17年6月16日 (2005.6.16)
審査請求日　平成19年11月21日 (2007.11.21)
(31)優先権主張番号　10/722,929
(32)優先日　平成15年11月26日 (2003.11.26)
(33)優先権主張国　米国 (US)

(73)特許権者　507220187
オウェンス　コーニング　インテレクチュアル　キャピタル　リミテッド　ライアビリティ　カンパニー
アメリカ合衆国　オハイオ州　４３６５９　トレド　ワン　オウェンス　コーニング　パークウェイ　（番地なし）
(74)代理人　100082005
弁理士　熊倉　禎男
(74)代理人　100084009
弁理士　小川　信夫
(74)代理人　100084663
弁理士　箱田　篤
(74)代理人　100093300
弁理士　浅井　賢治

最終頁に続く

(54)【発明の名称】気泡モルホロジーを制御するためにナノ粒子を用いる熱可塑性プラスチックフォームの形成方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
剛性フォームボードの製造方法であって、
アルケニル芳香族ホモポリマー、アルケニル芳香族化合物と共重合性のエチレン性不飽和コモノマーとのコポリマーからなる群から選択される１種以上のアルケニル芳香族ポリマーを含むポリマー融液を調製すること、
前記ポリマー融液に、ポリマーの質量に対して少なくとも０．５質量％の割合でナノ粒子を添加すること、ここで、前記ナノ粒子は、黒鉛のナノシート、インターカレーション黒鉛、及び発泡黒鉛からなる群より選択され、かつ、少なくとも一寸法が１００nm未満の粒子寸法を有する；
発泡剤を前記ポリマー融液に、第一の圧力及び第一の温度で添加すること；
第二の圧力及び第二の温度でポリマー融液を押し出すこと；及び
前記フォームを冷却して、６０乃至５００μmの平均気泡寸法を有するフォームボードを形成すること、ここで、前記フォームボードは、ASTM D2856-Aに従って測定した９０％以上の独立気泡を有する；
を含む方法。
【請求項２】
前記ポリマーが、スチレン、α-メチルスチレン、クロロスチレン、ブロモスチレン、エチルスチレン、ビニルベンゼン、及びビニルトルエンの重合生成物からなる群から選択される１種以上のアルケニル芳香族ポリマーの主要部分を含み、かつ

非アルケニル芳香族ポリマーの非主要部分を含む、
請求項１記載の方法。
【請求項３】
前記ポリマーが８０質量％以上のポリスチレンを含む請求項２記載の方法。
【請求項４】
前記発泡剤が、１～９個の炭素原子を有する脂肪族炭化水素、１～４個の炭素原子を有するハロゲン化脂肪族炭化水素、アゾジカーボンアミド及びp-トルエンスルホニルからなる群から選択される１種以上の組成物を含む請求項１記載の方法。
【請求項５】
前記発泡剤が、二酸化炭素、窒素及び水からなる群から選択される１種以上の組成物を含む請求項１記載の方法。
【請求項６】
前記発泡剤が、メタン、メタノール、エタン、エタノール、プロパン、プロパノール、n-ブタン及びイソペンタン、アゾジカーボンアミド、p-トルエンスルホニルHCFC-142b及びHCFC-134aからなる群から選択される１種以上の組成物を含む請求項４記載の方法。
【請求項７】
前記フォームを形成する前に添加剤をポリマー融液に添加することを更に含む請求項１記載の方法。
【請求項８】
前記添加剤が、難燃剤、離型剤、顔料及び充填剤からなる群から選択される１種以上の組成物を含む請求項７記載の方法。
【請求項９】
前記ナノ粒子が、ポリマーの質量に対して０．０１乃至１０質量％の量でポリマー融液に添加される請求項１記載の方法。
【請求項１０】
前記ナノ粒子が、ポリマーの質量に対して０．５乃至５質量％の量でポリマー融液に添加される請求項１記載の方法。
【請求項１１】
前記ポリマーがポリスチレン(PS)、ポリエチレン(PE)またはポリメタクリル酸メチル(PMMA)の主要部分を含む、
請求項１０記載の方法。
【請求項１２】
前記ナノ粒子が、ポリスチレンのインターカレーション、及びポリスチレンまたはポリメタクリル酸メチルマトリクスにおける発泡黒鉛粒子の膨張作用からなる群から選択される技術により形成される請求項９記載の方法。
【請求項１３】
平均気泡寸法が６０～２３０μmであり、
気泡配向性が０．５乃至１．５４であり、かつ
ASTM D-1622に従って測定したフォーム密度が５０kg/m^{3}以下である、
請求項１記載の剛性フォームの製造方法。
【請求項１４】
従来の核剤をポリマーの質量に対して0.2質量％以上２質量％未満の量でポリマー融液に添加することを更に含む請求項１記載の方法。
【請求項１５】
アルケニル芳香族ホモポリマー、アルケニル芳香族化合物と共重合性のエチレン性不飽和コモノマーとのコポリマーからなる群から選択される１種以上のアルケニル芳香族ポリマーを含むポリマーマトリクスを８０質量％以上、及び
黒鉛のナノシート、インターカレーション黒鉛、及び発泡黒鉛からなる群より選択され、かつ、少なくとも一寸法が１００nm未満の粒子寸法を有するナノ粒子を０．５乃至１０質量％、を含む剛性フォームにおいて、

前記剛性フォームが、
平均気泡寸法が６０乃至５００μｍであり、かつ
フォーム密度が２０乃至６０kg/m^{3}である、
ことを特徴とする剛性フォーム。
【請求項１６】
前記ポリマーマトリクスが更に、ASTM D1621によるフォーム圧縮強さが少なくとも３００kPaである請求項１５記載の剛性フォーム。
【請求項１７】
前記ポリマーマトリクスが更に１．２以上の気泡配向性で特徴づけられ、かつ９０％以上の気泡が独立気泡である、請求項１５記載の剛性フォーム。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、核剤としてナノ粒子を用いることにより幅広い範囲の気泡モルホロジーを有するアルケニル芳香族ポリマー剛性フォームを製造する方法に関する。そのような剛性フォームは、多くの従来の断熱用途に適する剛性断熱フォームボードを形成するのに有用である。
【背景技術】
【０００２】
圧縮強さ、熱伝導率、寸法安定性、吸水度のような剛性ポリマーフォームボードの物性は、主としてボードを形成する物質のミクロ構造、すなわちフォームの気泡モルホロジーに依存する。しかしながら、フォームの性質全体を最適化、またはフォームの断熱値のような特定の性質を改良する傾向を有する望ましい気泡モルホロジーの一貫した製造に必要な程度にポリマーの発泡を制御することは困難である。
望ましい気泡モルホロジーを有するフォームのミクロ構造を製造する先行技術の試みは、無機酸化物、種々の有機物質及び金属から形成される粉末のような核剤の使用を含む。これらの核剤の中では、タルク、二酸化チタン及びカオリンのような無機酸化物が最も一般的に使用される。フォームを形成するのに使用される核剤の寸法、形状、粒子分布及び表面処理はすべて、核形成効率、したがって、得られるフォームの気泡寸法モルホロジー及び分布に影響を及ぼす傾向を有するであろう。
しかしながら、気泡モルホロジーを制御する従来の方法は、ポリマー中に核剤の粒子を均一に分布させること及び/または分散した粒子の凝集を抑制することが困難であるために制限される傾向がある。得られるフォームにおけるある種の構造上の欠陥は、低密度の市販の断熱フォームの場合には、一般的には、少なくとも一部は核剤の粒子間の寸法の差異（特にある程度凝集している場合には、数μmの範囲かもしれない）及び所望の気泡のミクロ構造（１μm以下の目標気泡壁の厚さかもしれない）に帰する。
この核剤粒子間の寸法の差異及び気泡壁の厚さはまた、核剤及びナノスケールのポリマー間の相互作用を比較的弱くする結果になり、したがってフォーム構造全体を弱くしうる。同様に、気泡の欠陥もまた、少なくとも一部はポリマー中に均一に分散させることを困難にする多くの従来の無機核剤の親水性表面に帰するかもしれない。これらの結果は、核剤が約２質量％より多く添加される場合または得られるフォームの気泡寸法の中央値が約１２０μm未満である場合には、得られるフォームボードの波形の形成のような加工上の困難を有する結果となる。
フォーム構造の波形形成効果を回避する先行技術の試みは、米国特許第4,229,396号に開示されている蝋質組成物及び米国特許第5,489,407号に開示されている非蝋質組成物のような気泡寸法拡大剤を使用した。
二峰性気泡モルホロジーを有するフォーム構造に関する別の努力(Kanelite Super EIII, Kaneka, Japan)は、水及び炭化水素のような不混和性発泡剤の使用を含有しだ。しかしながら、この組み合わせは、ポリマーにおける水の溶解性が低いこと及び典型的に押出工程中に使用される高温においてヘキサブロモシクロドデカン(HBCD)のような難燃剤と水が

反応するために加工上困難となる傾向がある。

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【０００３】

本発明は、気泡モルホロジーを制御するためにナノ粒子核剤を使用する、独立気泡(closed-cell)アルケニル芳香族ポリマーフォームを製造する方法を提供する。典型的な方法は、1)アルケニル芳香族ポリマーをポリマーのガラス転移温度より高い温度(結晶質ポリマーの場合)、またはポリマーの融点より高い温度(非晶質ポリマーの場合)に加熱してポリマー融液を形成すること、2)適する量の選択したナノ粒子をポリマー融液に添加して、レオロジー、溶融強度のようなポリマーの性質及びプロセス挙動を変えること、3)発泡剤を高圧においてポリマー融液に添加すること、4)難燃剤のようなその他の添加剤をポリマー融液に添加すること、及び5)大気圧または大気圧以下の圧力(部分的真空)下でフォームボードを押し出して形成し、気泡寸法範囲及び分布、気泡配向性及び気泡壁の厚さのようなパラメータで特徴づけられる所望の気泡モルホロジーを形成すること、を含む。

本発明によれば更に、ナノ粒子は、典型的には少なくとも一寸法が１００nm未満の粒子であり、表面変性したナノ粒子、コアのμm寸法の粒子に機械化学的に結合したナノ粒子、マスターバッチ組成物のようなポリマーとの組み合わせ、及び/または液体発泡剤との組み合わせのナノ粒子化合物としてポリマーに添加されてもよい。更に、ナノ粒子ポリマー化合物は、単にナノ-モンモリロナイト(MMT)または発泡黒鉛をポリマーと混合することにより形成される化合物のようなインターカレーションしたナノ層、またはナノ-MMTまたはその他の表面変性無機または黒鉛粒子の存在下におけるポリマー前駆物質の現場(in-situ)重合により形成される化合物のような膨張したナノ層でもよい。

【０００４】

本発明の第一の典型的な実施態様は、表面変性した疎水性ナノ-MMT粒子を用いることにより気泡寸法の中央値が比較的小さな約６０μmの剛性ポリマーフォームを製造する方法を提供する。これに対し、従来のフォームは、親水性タルクのような従来の無機核剤を使用することにより製造され、気泡寸法の中央値が１５０μmより大きい傾向がある。本発明のこの実施態様に従って調製される剛性フォームは検出しうる波形の形成を示さず、圧縮強さが約３０％改良された。

本発明の第二の典型的な実施態様は、タルクのような従来の核剤の他に、例えば炭酸カルシウムのような針状ナノ粒子を添加することにより観察される、約１．０の従来の気泡配向性と比較して約１．４以上の増大した気泡配向性を有する剛性フォームを製造する方法を提供する。

本発明の第三の典型的な実施態様は、得られるフォームの機械的強度を改良して熱伝導率を低下させる(それにより断熱値が増大する)、気孔寸法の中央値が低下し、気孔壁が薄くなった剛性フォームを製造するために、ナノ-MMTのようなナノスケールの核剤と組み合わせて二酸化炭素発泡剤を用いることにより改良されたフォーム構造を形成する方法を提供する。

【０００５】

気泡モルホロジーには、気泡平均寸法、気泡異方性比または気泡配向性、気泡密度、気泡寸法分布、気泡壁の厚さ、気泡壁体の有効径、開放/独立気泡比、気泡形状(例えば、５角１２面体、菱形１２面体、曲面を有するテトラ１２面体)、及びその他の気泡モデル(二気泡及び気泡内気泡モデル)のようなパラメータが含まれる。これらの気泡モルホロジーパラメータの中では、気泡平均寸法、気泡壁の厚さ、気泡壁体の有効径、及び気泡配向性が独立気泡フォームのフォーム物性を決定する主要なパラメータである。図１及び２は、典型的なXPSフォームの気泡壁及び壁体構造のSEM画像を示す。ポリマーフォームが理想的に均一な寸法の５角１２面体気泡の近接した壁として表現されている場合には、気泡壁の厚さ及び壁体の有効径は主としてフォームの密度及び気泡寸法に依存する。

本発明は、比較的幅広い範囲内に気泡寸法、気泡壁の厚さ、壁体の有効径、並びに気泡配向性を制御するために、ナノ粒子及び関連する押出方法を用いる。従来のポリマーフォ

ームは約１２０乃至２８０μmの気泡平均寸法を示す傾向があるが、本発明によるナノ粒子技術を用いることにより、気泡平均寸法が数十乃至数百μmのポリマーフォーム構造物を製造することが可能である。本発明にしたがってポリマーフォームを製造するのに使用されるナノ粒子は、好ましくはポリマー融液中にアルケニル芳香族ポリマー物質の約０．０１乃至約１０質量％、または、更に好ましくは約０．０５乃至約２．５質量％の割合で含まれる。

本発明のナノ粒子気泡寸法制御剤の粒子寸法は、典型的には少なくとも一寸法が１００Å以下であり、表面を変性したまたはしていない有機または無機物質でもよい。フォーム構造物の主要な成分はアルケニル芳香族ポリマー物質である。適するアルケニル芳香族ポリマー物質には、アルケニル芳香族ホモポリマー及びアルケニル芳香族化合物と共重合性のエチレン性不飽和コモノマーとのコポリマーが含まれる。

【０００６】

アルケニル芳香族ポリマー物質には更に、少量の非アルケニル芳香族ポリマーが含まれうる。アルケニル芳香族ポリマー物質は、単に１種以上のアルケニル芳香族ホモポリマーだけ、アルケニル芳香族ホモポリマー及びコポリマーの各々が１種以上、または前述のいずれかと非アルケニル芳香族ポリマーとのブレンドから構成されていてもよい。適するアルケニル芳香族ポリマーには、スチレン、α-メチルスチレン、クロロスチレン、ブロモスチレン、エチルスチレン、ビニルベンゼン、及びビニルトルエンのようなアルケニル芳香族化合物から誘導されたものが含まれる。好ましいアルケニル芳香族ポリマーは９５％以上がポリスチレンであり、完全にポリスチレンから構成されていてもよい。

本発明のフォーム構造物はまた、典型的には、1)１～９個の炭素原子を有する脂肪族炭化水素(例えば、メタン、エタノール、エタン、プロパン、n-ブタン及びイソペンタンを含む)及び完全にまたは部分的にハロゲン化された１～４個の炭素原子を有する脂肪族炭化水素(フルオロカーボン、クロロカーボン及びクロロフルオロカーボン)のような有機発泡剤、2)二酸化炭素、窒素及び水のような無機発泡剤、及び3)アゾジカーボンアミド、p-トルエンスルホニルのような化学的発泡剤から選択された１種以上の発泡剤を含むであろう。有用な発泡剤には、1-クロロ-1,1-ジフルオロエタン(HCFC-142b)、HCFC-134a、二酸化炭素、HCFC-142bと二酸化炭素とのブレンド、HCFC-134aと二酸化炭素とのブレンド、二酸化炭素とエタノールとのブレンド、または二酸化炭素と水とのブレンドが含まれる。フォーム組成物はまた、フォームの加工を改良したり得られるフォームの１種以上の性質を改良するために、難燃剤、離型助剤、顔料及び充填剤のような種々の添加剤を含みうる。

【０００７】

本発明に従って製造されるポリマーフォームの典型的な実施態様は、ASTM D-1622に従って測定された密度が約１０乃至約５００kg/m^{3}を示しうるが、更に好ましくは、約２０乃至約６０kg/m^{3}を示すであろう。本発明に従って製造されるポリマーフォームは独立気泡及び開放気泡の両方を示す構造を有しうるが、好ましいフォーム組成物は、ASTM D2856-Aに従って測定すると９０％以上の独立気泡を有するであろう。

以下は本発明の実施例であり、限定と解釈されるべきではない。特に指示がなければ、すべての％、部、または割合は組成物全体の質量に基づく。

【実施例】

【０００８】

一連の典型的な及び比較のためのフォーム構造物を調製して気泡モルホロジー、すなわち気泡寸法、気泡壁の厚さ(図１)、気泡壁体の有効径(図２)、気泡異方性比、及びフォーム気泡モルホロジーに関連するある種のその他の性質を決定するために評価した。

試験した物性には、密度、圧縮強さ、熱伝導率、老化断熱値、熱的寸法安定性の一以上が含まれた。これらの実施例に関して、気泡寸法はASTM D3576に従って測定し、密度はASTM D1622に従って測定し、熱伝導率はASTM C518に従って測定し、圧縮強さはASTM D1621に従って測定し、かつ熱的寸法安定性はASTM D2126に従って測定した。

フォーム構造物は、以下の表１に示す作業条件に合わせて、一対の押出機スクリュー、加熱帯ミキサー、発泡剤注入器、冷却器、ダイ及びシェーパを含む二軸共回転スクリュー

押出機を用いて製造した。特に指示がなければ、実施例のフォーム組成物を調製するのに使用したポリマーは、重量平均分子量(M_w)が約２５０，０００で、メルトインデックスが約３．１g/10分であるAtoFina粒状ポリスチレンであった。

【０００９】
【表１】

	静冷却器を具備するLMP共回転二軸スクリュー押出機	Leistritz MIC 27 GL/400共回転二軸スクリュー押出機
ダイ/シェーパ	平面ダイ/シェーパプレート	20×2mmフラットスロットダイ
成形雰囲気	大気圧/真空	大気圧
押出量,kg/時間	100-200	6-10
HCFC-142bの質量%	10.5-11.5	
HCFC-142b/22の質量%		
CO_2の質量%		
混合温度,℃	210-230	200-220
押出機圧力,kPa(psi)	13000 - 17000 (1950 - 2400)	6900 - 8300 (1000 - 1200)
ダイ溶融温度,℃	117 – 123	130 - 160
ダイ圧力,kPa(psi)	5400 - 6600 (790 - 950)	5500 - 8000 (800 - 1150)
ライン速度,m/時間(ft/時間)	108 - 168 (5.9 - 9.2)	90 - 80 (5 - 10)
ダイギャップ,mm	0.6 - 0.8	2
真空,kPa(インチHg)	0 - 3.4 (0 ～ 16)	大気圧

【００１０】
実施例１
ポリスチレンフォームは、LMP押出機を用い２．５％のナノ粒子を装填して(7347)及び装填せずに(7346)調製した。この実施例を調製するのに使用したナノ粒子は、Southern Clay Products Inc.から市販されているNano-MMT 20Aグレードの有機粘土であり、AtoFinaから市販されているCX5197グレードのポリスチレンポリマーと溶融配合して融液ポリマーを形成した。ナノ粒子は、Ｘ線回折を用いて調べるとインターカレーションナノ-MMT層構造を示した。比較試料はいずれのナノ粒子も含まないが、核剤として０．８％のタルクを含有した。比較試料は約１８６μmの平均気泡寸法を示したが、ナノ粒子を用いる典型的な実施例のフォームは有意に低下した約６０μmの平均気泡寸法を示した。典型的な実施例はまた、約０．５μmの気泡壁の厚さ、及び約５μmの壁体有効径を示した。以下の表２に示されるように、典型的なフォーム組成物は波形の形成を示さず、過度に困難ではなく加工され、圧縮強さが約３０％改良された。
【００１１】

【表２】

試料	ナノ粒子(wt%)	平均気泡(μm)	気泡異方性比*	密度(kg/m³)	強さ(kPa)	厚さ(mm)
7346	0	186	0.949	29.28	286	37
7347	2.5	62	0.968	32	372	26

*気泡異方性比:$K=z/(x.y.z)^{1/3}$　式中、xは縦(押出)方向の平均気泡寸法、yは横方向の平均気泡寸法、及びzはボード厚さ方向の平均気泡寸法

【００１２】

実施例２

試料のフォーム(7349)は、実施例１において概説した方法に従って製造したが、約２６．５kg/m³の密度、約３８mmの厚さ及び約６００mmの幅を有する典型的なフォームを製造するためにポリスチレン組成物に０．５％のインターカレーションナノ-MMTを用いた。組成物に添加されるインターカレーションナノ-MMTの量を減少させた結果、実施例１と比較して、比較するフォーム組成物より高い３２９kPaの強さを保持しつつ、気泡寸法が約８３μmにわずかに増大した(図３)。

実施例３

フォーム(7790)は、LMP押出機に２％のAmpactから市販されているナノ-炭酸カルシウムのナノ粒子を、追加の核剤としての１％のタルク及び難燃剤としての１％の安定化ヘキサブロモシクロドデコンとともに用いて調製した。ナノ-炭酸カルシウム粒子は、典型的には平均寸法が８０nm×２μmであるように引き延ばされ、オレフィンコポリマーキャリヤー樹脂と組み合わせて５０％のマスターバッチ組成物に提供された。配合物の残りはポリスチレンであり、８０％のNova1220(メルトインデックス＝１．４５)及び１６％のNova3900(メルトインデックス＝３４．５)であった。製造された典型的なフォームは、厚さ２８mm、幅４００mmであり、気泡配向性、すなわち厚さ方向の気泡寸法に対する押出方向の気泡寸法の比(x/z)は１．５４で、平均気泡寸法は２３０μmであった(図４を参照されたい)。

【００１３】

実施例４

フォーム(7789)は、実施例３と同様にして製造したが、ナノ粒子として３．３％のSuperior Graphite Companyから市販されているインターカレーション発泡ナノ-黒鉛を使用した。ナノ-発泡黒鉛は、厚さ約１０～約１００nm及び幅約３μmの黒鉛のナノシートを含有した。典型的なフォームは、実施例３と実質的に同じ厚さ、幅、及び密度(４９kg/m³)を示したが、１６６μmの平均気泡寸法及び１．２１の気泡配向性の値はより小さかった(図５を参照されたい)。このフォームの熱伝導率は、２０日間の老化後、０．１４Km^2/W程度の低さであった。

実施例５

フォーム(7289、7291)は、厚さ約１０mm、幅約５０mm、及び密度約４６kg/m³の試料を製造するためにLeistritz押出機を用いて調製した。両方の試料は、核剤として０．５％のタルク、及び発泡剤として１００％のHCFC142b/22を用いた。気泡モルホロジーの特性を表３に要約する。

【００１４】

【表３】

試料	ナノ粒子*(wt%)	平均気泡(μ)	気泡配向性(x/z)	気泡寸法			気泡壁の厚さ(μ)	壁体有効径(μ)
				x	y	z		
7289	0	341	0.99	355	359	339	1.8	4.2
7291	5	174	0.95	165	183	173	0.8	5.1

【００１５】

実施例６

フォーム(7293、7294)は、実施例５と同様にして調製したが、発泡剤として６質量％の

二酸化炭素及び従来の核剤として０．２質量％のタルクを用いた。得られる気泡モルホロジー(図６)の特性を以下の表４に要約する。

【００１６】

【表４】

試料	ナノ粒子*(wt%)	平均気泡(μ)	気泡配向性(x/z)	気泡寸法			気泡壁の厚さ(μ)	壁体有効径(μ)
				x	y	z		
7293	0	380	0.92	355	396	388	1.4	3
7294	5	146	0.76	146	121	158	0.3	5.4

【００１７】

本発明の方法の典型的な実施態様を特定の詳細及びパラメータに関して記載したが、特許請求の範囲において定義される本発明の精神及び範囲から逸脱することなく、開示された方法が、所望のフォーム組成物の性質を得るために調整しうる、または特定の製造業者の装置に適合させうる一連の製造方法及びフォーム組成物を実現するためにカスタマイズされうる種々の成分及び作業条件を含むことは当業者に認められるであろう。

本発明は以下のものに関する。

[１]

剛性フォームの製造方法であって、

ポリマー融液を調製すること、

ナノ粒子をポリマー融液に添加すること、

第一の圧力及び第一の温度において発泡剤をポリマー融液に添加すること、

ポリマー融液を発泡させてフォームを形成するのに十分な第二の圧力及び第二の温度においてポリマー融液を押し出すこと、及び

前記フォームを冷却して、平均気泡寸法、気泡寸法分布、平均気泡壁の厚さ、平均気泡壁体径、気泡配向性、熱伝導率、フォーム密度及びフォーム強さを有するフォーム製品を形成すること、

を含む方法。

[２]

前記ポリマーが、アルケニル芳香族ホモポリマー、アルケニル芳香族化合物と共重合性のエチレン性不飽和コモノマーとのコポリマーからなる群から選択される１種以上のアルケニル芳香族ポリマーの主要部分を含む[１]記載の剛性フォームの製造方法。

[３]

前記ポリマーが、スチレン、α-メチルスチレン、クロロスチレン、ブロモスチレン、エチルスチレン、ビニルベンゼン、及びビニルトルエンの重合生成物からなる群から選択される１種以上のアルケニル芳香族ポリマーの主要部分を含み、かつ

非アルケニル芳香族ポリマーの非主要部分を含む、

[２]記載の剛性フォームの製造方法。

[４]

前記ポリマーが８０質量％以上のポリスチレンを含む[３]記載の剛性フォームの製造方法。

[５]

前記発泡剤が、１～９個の炭素原子を有する脂肪族炭化水素、１～４個の炭素原子を有するハロゲン化脂肪族炭化水素、二酸化炭素、窒素、水、アゾジカーボンアミド及びp-トルエンスルホニルからなる群から選択される１種以上の組成物を含む[２]記載の剛性フォームの製造方法。

[６]

前記発泡剤が、メタン、メタノール、エタン、エタノール、プロパン、プロパノール、n-ブタン及びイソペンタン、二酸化炭素、窒素、水、アゾジカーボンアミド、p-トルエンスルホニル、HCFC-142b及びHCFC-134aからなる群から選択される１種以上の組成物を含む[５]記載の剛性フォームの製造方法。

[７]
前記フォームを形成する前に添加剤をポリマー融液に添加することを更に含む[２]記載の剛性フォームの製造方法。
[８]
前記添加剤が、難燃剤、離型剤、顔料及び充填剤からなる群から選択される１種以上の組成物を含む[７]記載の剛性フォームの製造方法。
[９]
前記ナノ粒子が約１００nm未満の最低寸法を有し、炭酸カルシウム、インターカレーション粘土、インターカレーション黒鉛、膨張した粘土及び発泡黒鉛からなる群から選択される[２]記載の剛性フォームの製造方法。
[１０]
前記ナノ粒子が、ポリマーの質量に対して０．０１乃至１０質量％の割合でポリマー融液に添加される[９]記載の剛性フォームの製造方法。
[１１]
前記ナノ粒子が、ポリマーの質量に対して０．５乃至５質量％の割合でポリマー融液に添加される[９]記載の剛性フォームの製造方法。
[１２]
前記ナノ粒子がナノ-モンモリロナイト(MMT)の主要部分を含み、かつ
前記ポリマーがポリスチレン(PS)、ポリエチレン(PE)またはポリメタクリル酸メチル(PMMA)の主要部分を含む、
[１１]記載の剛性フォームの製造方法。
[１３]
前記ナノ粒子が、ポリスチレンのインターカレーション、表面処理したナノ-モンモリロナイト(MMT)を用いたポリスチレン(PS)またはポリメタクリル酸メチル(PMMA)の現場重合、及びポリスチレンまたはポリメタクリル酸メチルマトリクスにおける発泡黒鉛粒子の膨張作用からなる群から選択される技術により形成される[１０]記載の剛性フォームの製造方法。
[１４]
平均気泡寸法が約５００μm未満であり、
平均気泡壁の厚さが約１０μm未満であり、
平均壁体径が約２０μm未満であり、
気泡配向性が約０．５乃至２．０であり、かつ
フォーム密度が約１００kg/m^3未満である、
[２]記載の剛性フォームの製造方法。
[１５]
平均気泡寸法が約６０乃至約１２０μmであり、
平均気泡壁の厚さが約０．２乃至約１．０μmであり、
平均壁体径が約４乃至約８μmであり、
気泡配向性が約１．０乃至約１．５であり、かつ
フォーム密度が約２０乃至約５０kg/m^3である、
[１４]記載の剛性フォームの製造方法。
[１６]
従来の核剤をポリマーの質量に対して約２質量％未満の割合でポリマー融液に添加することを更に含む[２]記載の剛性フォームの製造方法。
[１７]
前記気泡寸法分布が二峰性であり、第一のピークの中心が約５０乃至１２０μmであり、第二のピークの中心が約２００μmより大きい[１６]記載の剛性フォームの製造方法。
[１８]
アルケニル芳香族ホモポリマー、アルケニル芳香族化合物と共重合性のエチレン性不飽和コモノマーとのコポリマーからなる群から選択される１種以上のアルケニル芳香族ポリ

マーの主要部分を含むポリマーマトリクスを約８０質量％以上、及び
最低寸法が約１００nm未満のナノ粒子を約１０質量％未満、
を含む剛性フォームにおいて、
前記ポリマーマトリクスが更に、
平均気泡寸法が約６０乃至約１２０μmであり、
平均気泡壁の厚さが約０．２乃至約１．０μmであり、
平均壁体径が約４乃至約８μmであり、
気泡配向性が約１．０乃至約１．５であり、かつ
フォーム密度が約２０乃至約５０kg/m^3である、
ことを特徴とする剛性フォーム。

[１９]
前記ポリマーマトリクスが更に、
ASTM D1621によるフォーム圧縮強さが少なくとも３００kPaである
[１８]記載の剛性フォーム。

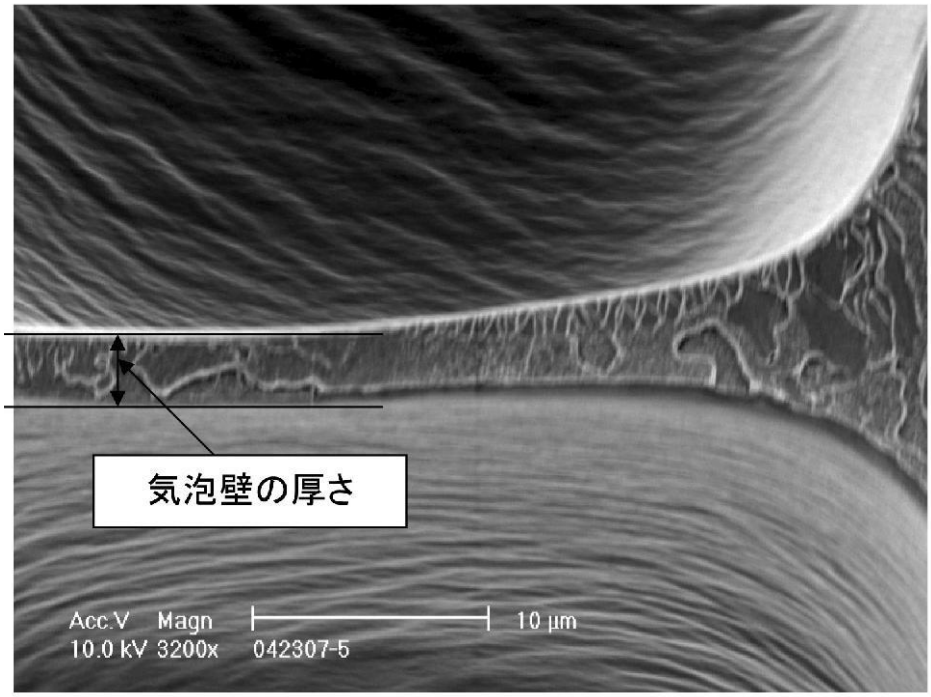
[２０]
気泡配向性が１．２以上であり、かつ
９０％以上の気泡が独立気泡である、
[１８]記載の剛性フォーム。

【図面の簡単な説明】

【００１８】
【図１】典型的なXPSフォームの気泡壁構造のSEM画像を示す。
【図２】典型的な押し出されたポリスチレン(“XPS”)フォームの気泡壁体構造のSEM画像を示す。
【図３】約０．５％のナノ-粘土核剤を用いて製造された平均気泡寸法が約８１μmのXPSフォームのSEM画像を示す。
【図４】２％のナノ-炭酸カルシウムを用いたXPSフォームの気泡寸法、気泡寸法分布、及び気泡配向性(x/z)の光学顕微鏡画像を示す。
【図５】３．３％のナノ-発泡黒鉛を用いたXPSフォームの気泡寸法、気泡寸法分布、及び気泡配向性(x/z)の光学顕微鏡画像を示す。
【図６】核剤として５％のナノ-MMT、及び発泡剤として６％のCO_2を用いて調製したXPSフォーム試料のSEM気泡モルホロジー画像を示す。

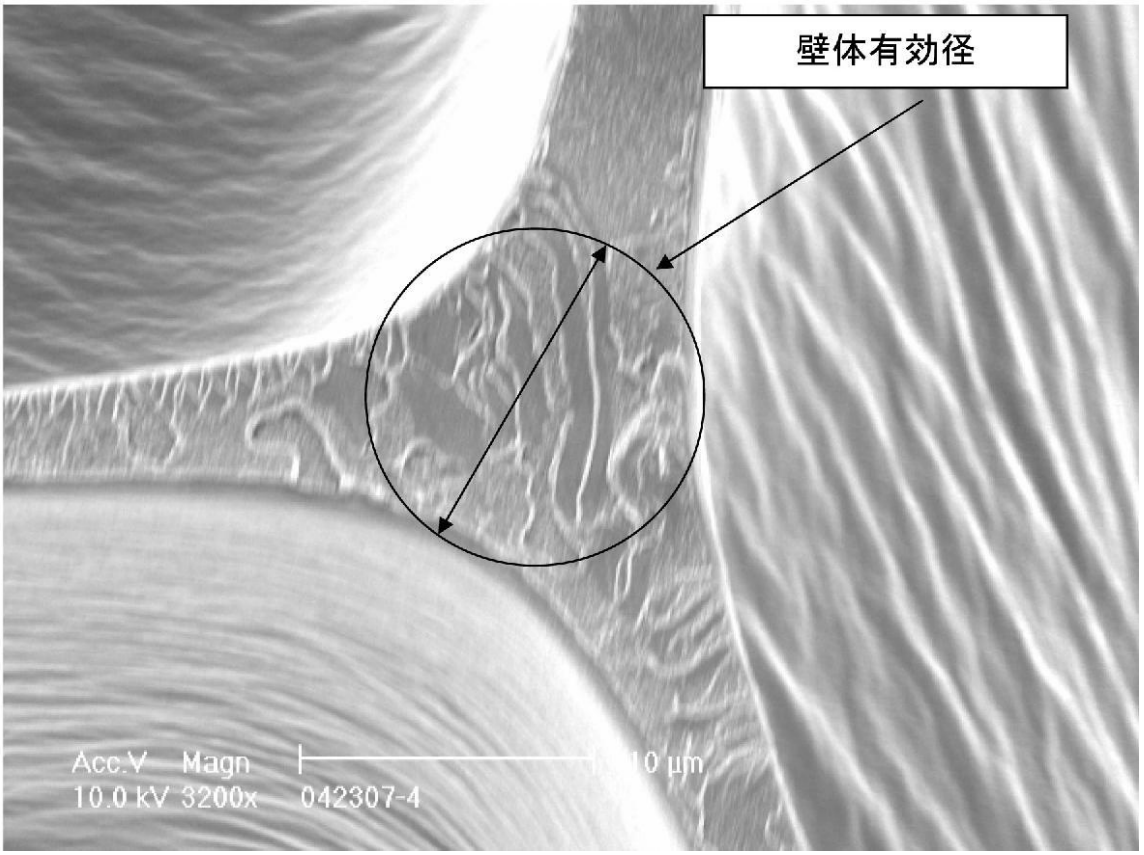
【図１】

典型的な押し出されたポリスチレンフォーム



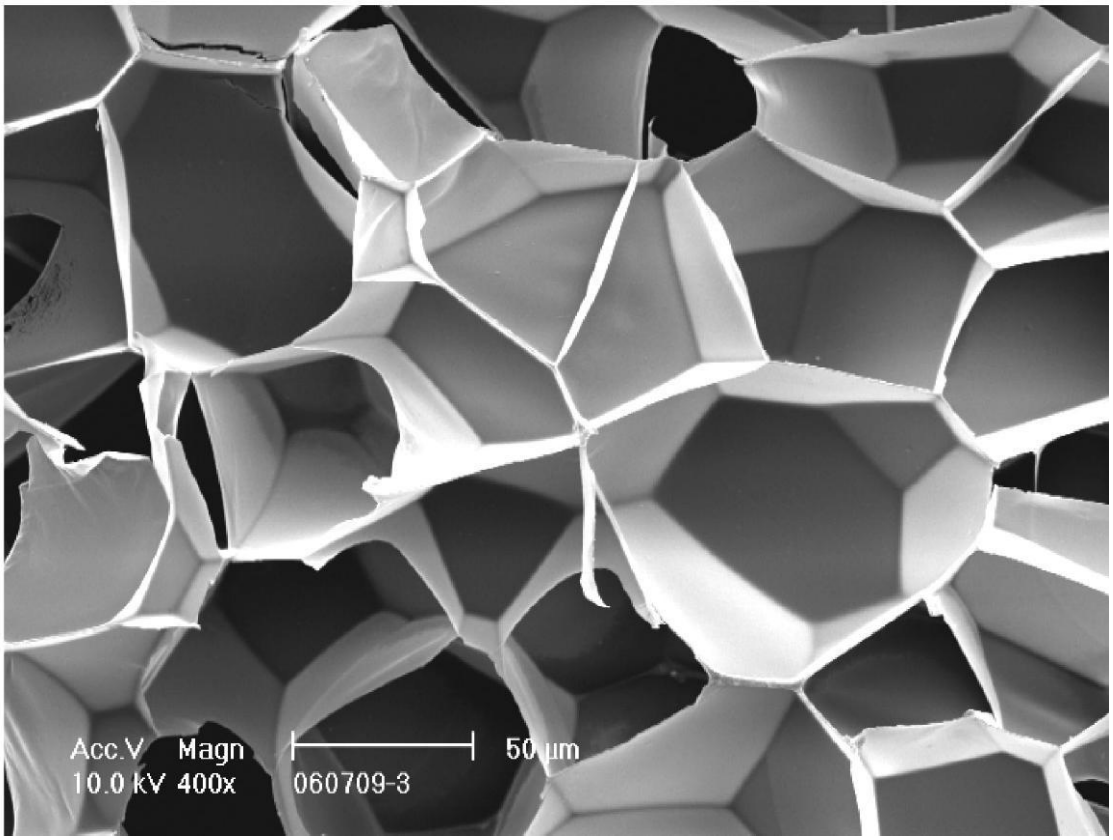
【図２】

典型的な押し出されたポリスチレンフォーム



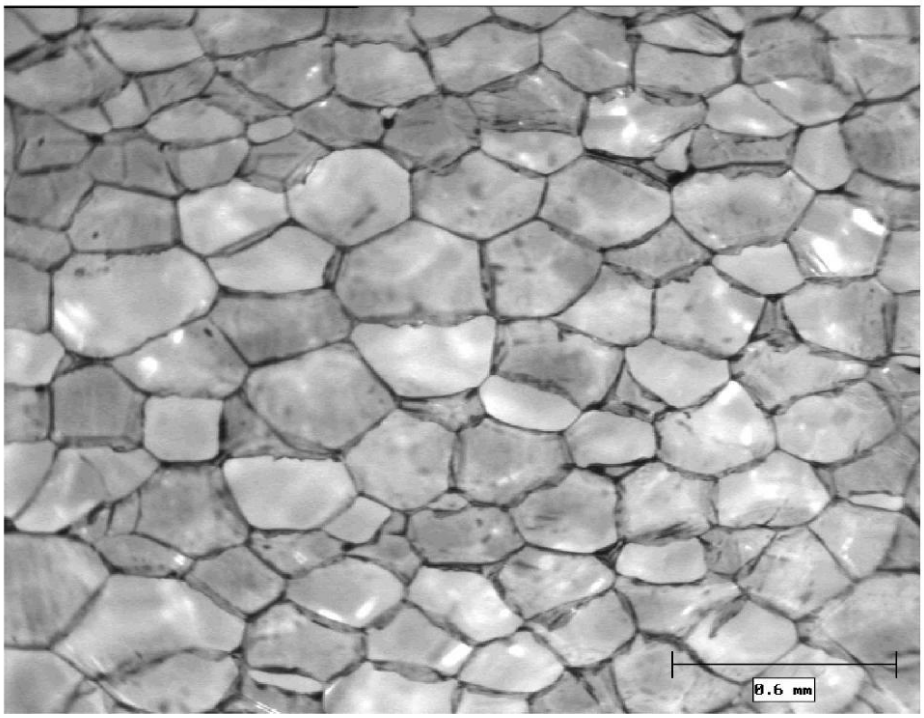
【図３】

2.5%ナノ-MMT を用いた
典型的な押し出されたポリスチレンフォーム



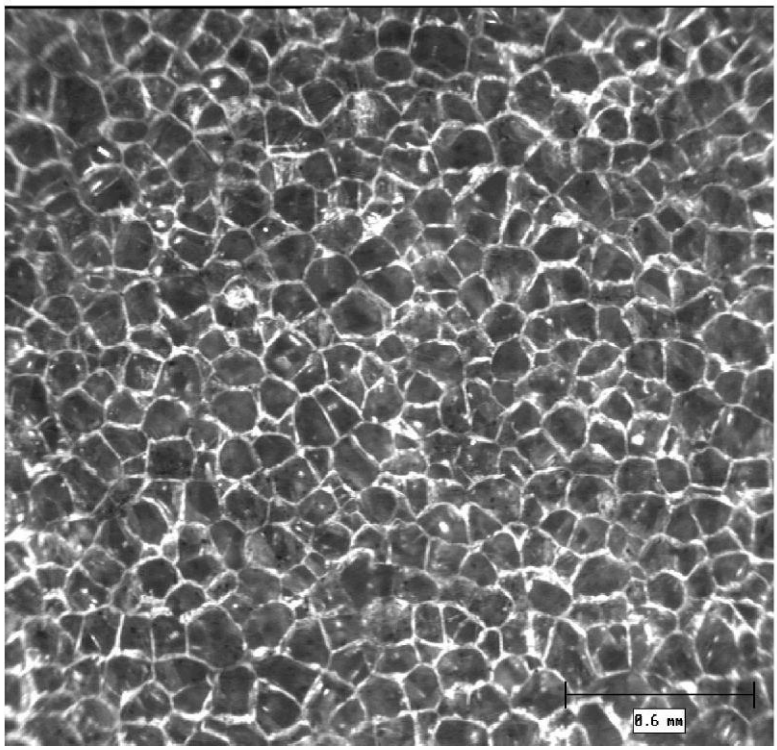
【図４】

ナノ−炭酸カルシウムを用いた
典型的な押し出されたポリスチレンフォーム



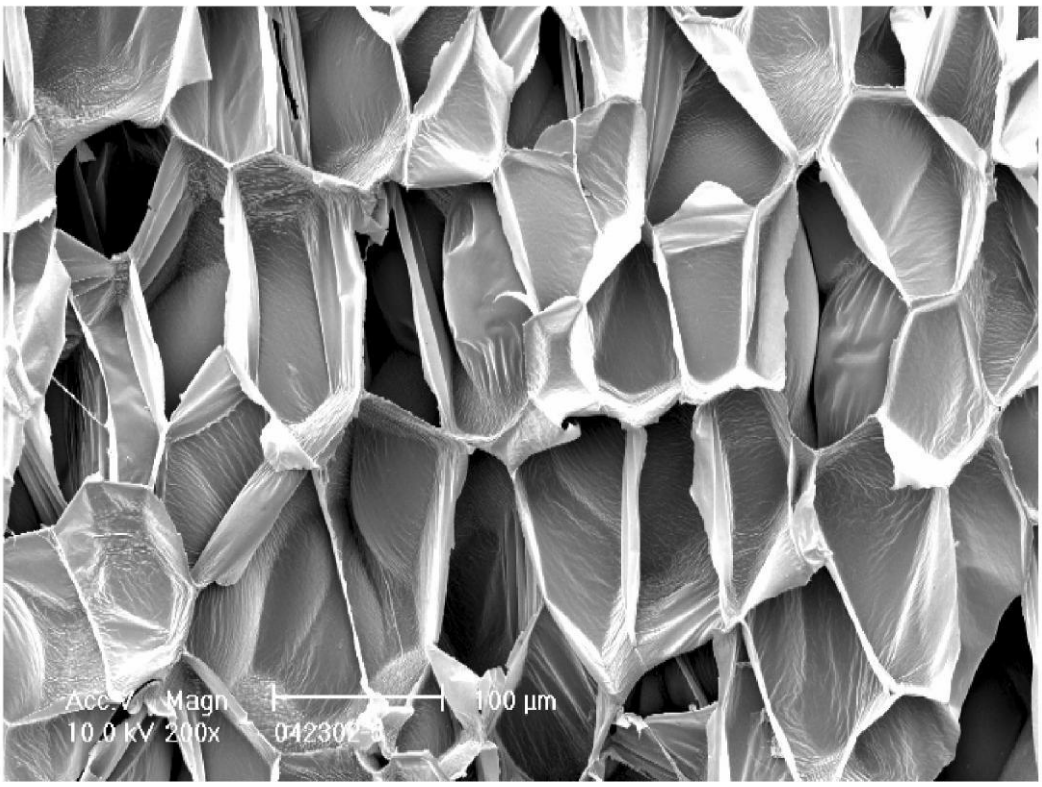
【図５】

ナノ−発泡黒鉛を用いた
典型的な押し出されたポリスチレンフォーム



【図６】

5%のナノ-MMT 及び 6%の CO_2 を用いた
典型的な押し出されたポリスチレンフォーム



フロントページの続き

(74)代理人 100114007
弁理士 平山 孝二
(74)代理人 100111796
弁理士 服部 博信
(72)発明者 リンド ジョセフ ピー
アメリカ合衆国 オハイオ州 ４４２２４ ストー シルヴァークレスト ドライヴ ３７５０
(72)発明者 ロー ローランド アール
アメリカ合衆国 オハイオ州 ４４２２４ ストー アターバリー レーン ５１８１
(72)発明者 ブリンデル レイモンド エム
アメリカ合衆国 オハイオ州 ４４６３２ ハートヴィル エディソン ストリート ノースイースト ３８７８

審査官 小森 勇

(56)参考文献 特開２００２－２１２３３０（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C08J 9/04
C08J 9/12
B29C 47/00