

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6757331号  
(P6757331)

(45) 発行日 令和2年9月16日(2020.9.16)

(24) 登録日 令和2年9月1日(2020.9.1)

(51) Int.Cl.

F I

C O 8 J 9/02 (2006.01)

C O 8 J 9/02 C E P

請求項の数 13 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2017-555620 (P2017-555620)	(73) 特許権者	502425053
(86) (22) 出願日	平成28年4月19日 (2016.4.19)		サンーゴバン イゾペール
(65) 公表番号	特表2018-515646 (P2018-515646A)		フランス国, 9 2 4 0 0 クルブボワ,
(43) 公表日	平成30年6月14日 (2018.6.14)		プラス ドゥ リリス 1 2, トゥール
(86) 国際出願番号	PCT/FR2016/050906		サンーゴバン
(87) 国際公開番号	W02016/174328	(74) 代理人	100099759
(87) 国際公開日	平成28年11月3日 (2016.11.3)		弁理士 青木 篤
審査請求日	平成31年3月19日 (2019.3.19)	(74) 代理人	100123582
(31) 優先権主張番号	1553771		弁理士 三橋 真二
(32) 優先日	平成27年4月27日 (2015.4.27)	(74) 代理人	100123593
(33) 優先権主張国・地域又は機関	フランス (FR)		弁理士 関根 宣夫
		(74) 代理人	100173107
			弁理士 胡田 尚則
		(74) 代理人	100170874
			弁理士 塩川 和哉

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱硬化発泡体及び製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

以下の段階を順に含む、固体熱硬化発泡体の製造方法：

(a) 以下を含む膨張性及び熱硬化性組成物を提供すること：

糖類、

強酸、リン酸及び酸性無機塩から選ばれる酸触媒、ここで前記強酸の濃度は、0.1 N 以上であり、前記リン酸の濃度は、0.1 mol/l 以上であり、かつ前記酸性無機塩の濃度は、前記組成物の pH が 3 以下となるような濃度であり、前記酸性無機塩は、アルミニウム、ガリウム、銅、亜鉛、銀、ニッケル、鉄及び鉛の硫酸塩、硝酸塩、塩化物並びに臭化物から選ばれる、

(b) 1 mm 以上の厚みを有するフィルムとして、前記膨張性及び熱硬化性組成物を支持体に適用すること、又は前記膨張性及び熱硬化性組成物を型へ導入すること、

(c) 前記膨張性及び熱硬化性組成物を 140 以上の温度に加熱して、固体熱硬化発泡体のブロックを形成すること。

【請求項 2】

前記酸触媒を、強酸及びリン酸によって構成される群から選ぶ場合に、酸/糖類のモル比は、1/6 未満であることを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記フィルムの前記厚みは、2 mm 以上であることを特徴とする、請求項 1 又は 2 のいずれか一項に記載の方法。

## 【請求項 4】

固体熱硬化発泡体の前記ブロックは、スラブであることを特徴とする、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の方法。

## 【請求項 5】

前記膨張性及び熱硬化性組成物は、60重量%以下の水を含むことを特徴とする、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の方法。

## 【請求項 6】

前記糖類は、前記膨張性及び熱硬化性組成物の乾燥重量の70%以上に相当することを特徴とする、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の方法。

## 【請求項 7】

前記糖類は、還元糖及び非還元糖から選ばれることを特徴とする、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の方法。

## 【請求項 8】

前記糖類は、グルコース及びデンプン加水分解物から選ばれる還元糖であることを特徴とする、請求項 7 に記載の方法。

## 【請求項 9】

前記強酸の濃度は、0.1 ~ 1.5 Nであることを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 10】

前記膨張性及び熱硬化性組成物は、前記膨張性及び熱硬化性組成物の全体の乾燥重量に対して、20重量%以下の、一種以上の無機又は有機フィラーをさらに含むことを特徴とする、請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の方法。

## 【請求項 11】

得られる前記固体発泡体は、30 ~ 60 kg/m<sup>3</sup>の密度を示すことを特徴とする、請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載の方法。

## 【請求項 12】

得られる前記固体発泡体は、閉気孔性を示すことを特徴とする、請求項 1 ~ 11 のいずれか一項に記載の方法。

## 【請求項 13】

得られる前記固体発泡体のX線断層撮影法によって決定される気孔の平均直径は、100 ~ 800 nmであることを特徴とする、請求項 1 ~ 12 のいずれか一項に記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、糖類及び酸触媒を含む膨張性組成物の化学反応及び発泡によって得られる、固体熱硬化発泡体(solid thermoset form)に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

ミネラルウールをベースとする絶縁性製品の製造は、一般に、遠心法によってガラス繊維又はロックファイバーを製造する段階を含む。バインダとしても知られている、水性サイジング組成物は、繊維が遠心デバイスと繊維収集用ベルトとの間を移動する際に、まだ熱い繊維の上に噴霧され、そして続いて、繊維は、約200の温度で熱硬化性反応を受ける。

## 【0003】

バインダとして数十年にわたって使用されているフェノール樹脂は、再生可能な資源に由来し、人間の健康に潜在的に有害であると考えられている化合物であるホルムアルデヒドを全く又はほとんど放出しない製品によって、次第に置き換えられている。

## 【0004】

そして、国際公開第2007/014236号から、還元糖及びアミン又はアンモニウム塩をベースとするサイジング組成物又はバインダが知られており、かかる組成物又はバ

10

20

30

40

50

インダは、とりわけメイラード反応によって硬化し、そしてそれらが適用されたガラス繊維を結合させる。

【0005】

国際公開第2009/019232号及び国際公開2009/019235号は、同様に、少なくとも一種の還元糖、及びリン酸アンモニウム、硫酸アンモニウム、硝酸アンモニウム又は炭酸アンモニウムを含むガラス繊維用バインダを開示しており、これらの反応体は、繊維が形成された直後に、ガラス繊維に適用され、その後にメイラード反応によって反応することができる。

【0006】

国際公開第2012/028810号は、非還元糖及び無機酸の金属塩をベースとするサイジング組成物を開示しており、この組成物は、硬化することができ、そしてそれが適用されたガラス繊維を結合させることができる。

【0007】

国際公開第2012/168621号は、同様に、少なくとも一種の非還元糖、その非還元糖の脱水のための少なくとも一種の触媒、少なくとも一種のアミン、及び少なくとも一種の活性化エチレン性不飽和を含む、ガラス繊維用バインダを開示し、これらの反応体は、繊維が形成された直後にガラス繊維に適用され、その後に反応することができる。

【0008】

最後に、Journal of Chemical Education、Volume 72、October 1995、に掲載された、Dolsonらによる"Carbohydrate Dehydration Demonstration"という題名の論文では、濃縮硫酸存在下での炭化によって炭水化物を検出するための試験が説明されている。酸との自発的な反応による試料の破壊は、泡立ち現象（液状の泡の形成）及び強い熱放出を伴う。反応生成物は、機械的強度を有しない炭化残留物である。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明は、糖類をベースとする一定のサイジング組成物は、熱いガラス繊維の上に噴霧される代わりに、一定の温度（約150℃）よりも高い温度で、相当に濃縮された形態で加熱されたときに、強発泡性であるという、驚くべき発見に基づく。気体の放出は、硬化反応と同時に起こる。開容器に導入され、かつ、十分な熱にさらされた液状の出発組成物は、体積を増加し、増粘し、かつ硬化することによって仕上げられて、数分後、硬質な暗色の発泡体を生じる。

【0010】

還元糖又は非還元糖をベースとする組成物がどのような実験条件下において熱硬化発泡体を形成するのかを決定するために、我々は多数の試験を行った。特定の理論に限定しないが、本発明の発泡性組成物の硬化に関与する反応は、酸によって触媒される糖類の脱水反応に基づいており、重合することができる、ヒドロキシメチルフルフラール（HMF）の形成をもたらす、と我々は考えている。

【課題を解決するための手段】

【0011】

それ故に、本発明の主題は、発泡体タイプの絶縁性製品の製造のための膨張性及び熱硬化性組成物としての、以下を含む組成物の使用である：

糖類、及び

強酸、リン酸及び酸性無機塩から選ばれる酸触媒。

【0012】

より具体的には、本発明の主題は、以下の段階を順に含む、断熱性製品として使用することができる固体熱硬化発泡体の製造のための方法である：

（a）以下を含有する膨張性及び熱硬化性組成物を提供すること：

糖類、

10

20

30

40

50

強酸、リン酸及び酸性無機塩から選ばれる酸触媒、

(b) 1 mm以上の厚みを有するフィルムとして、支持体に膨張性組成物を適用すること、又は膨張性及び熱硬化性組成物を型に導入すること、

(c) 膨張性及び熱硬化性組成物を、140以上の温度にまで加熱して、それにより、固体熱硬化発泡体のブロックを形成すること。

【発明を実施するための形態】

【0013】

本発明において使用することができる糖類は、還元糖又は非還元糖であることができる。

【0014】

「還元糖」は、少なくとも一つのアルデヒド又はケトン基（還元性基）を示す、式 $C_n(H_2O)_p$ の炭水化物を意味すると理解される。本発明において使用することができる還元糖としては、単糖類及び多糖類（二糖類、小糖類及び厳密な意味での多糖類）が包含される。

【0015】

ヘキソース、すなわち六個の炭素原子を含む糖類、例えばグルコース、マンノース、ガラクトース及びフルクトースなどは、好ましくは使用されるであろう。

【0016】

ラクトース又はマルトースは、還元糖として使用することができる二糖類の例である。

【0017】

デンプンの酵素加水分解又は酸加水分解によって得られるデンプン加水分解物も、有利には使用をしてよい。

【0018】

本発明において好ましくは使用される非還元糖は、スクロース及びトレハロースである。

【0019】

本文書を通じて、用語「糖類」は、原文中において単数形で使用される場合であっても、還元糖及び／又は非還元糖の混合物を、常に等しく包含する。

【0020】

糖類の脱水を触媒する酸は、強酸、すなわち水に溶解したときに完全に解離する酸、であることができる。使用することができる強酸としては、ハロゲン化水素酸、すなわち塩酸、ヨウ化水素酸及び臭化水素酸、硫酸( $H_2SO_4$ )、硝酸( $HNO_3$ )、塩素酸( $HClO_3$ )、過塩素酸( $HClO_4$ )、マンガン酸( $H_2MnO_4$ )、過マンガン酸( $HMnO_4$ )、トリフルオロ酢酸、並びにフルオロアンチモン酸( $HF \cdot SbF_5$ )、マジック酸( $HSO_3F \cdot SbF_5$ )、トリフルオロメタンスルホン酸( $HSO_3CF_3$ )、フルオロスルホン酸( $HSO_3F$ )及びピロ硫酸( $H_2S_2O_7$ )を包含する超酸、が包含される。

【0021】

膨張性組成物の発泡及び硬化を効果的に触媒するためには、強酸は、0.1 N (pH = 1) 以上、好ましくは0.5 N以上の濃度で使用すべきである。

【0022】

リン酸は、強酸ではないが(pKa1が約2)、0.1 mol/l以上の濃度、好ましくは0.2 mol/l以上の濃度で使用されるならば、脱水用の酸触媒として使用することができる。

【0023】

酸触媒を、強酸及びリン酸から選ぶ場合には、酸/糖類のモル比は、好ましくは1/6未満、好ましくは1/40～1/8、特に1/35～1/9、理想的には1/34～1/10である。使用される糖類が、炭水化物モノマー単位のオリゴマー又はポリマーを含む場合（例えば、グルコースモノマー単位を含むデンプン加水分解物）には、糖類のモル数は、モノマー単位のモル数に等しい。

10

20

30

40

50

## 【0024】

最後に、酸触媒は、酸性無機塩であることができる。「酸性無機塩」は、純水(demineralized water)に導入されたときに、そのpHを3未満の値に下げることのできる無機塩、を意味すると理解される。

## 【0025】

これらの酸性無機塩は、アルカリ金属及びアルカリ土類金属の無機塩を包含しないが、多数の遷移金属塩を包含する。

## 【0026】

酸性無機塩の例としては、アルミニウム、ガリウム、銅、亜鉛、銀、ニッケル、鉄及び鉛の硫酸塩、硝酸塩、塩化物並びに臭化物、に言及することができる。

10

## 【0027】

我々は、硫酸アルミニウム、硫酸銅及び硝酸銅を用いて良好な結果を得ており、これらは特に好ましい。

## 【0028】

酸性無機塩は、組成物のpHが3以下、好ましくは2.5未満、理想的には2未満であるような濃度で、好ましくは使用されるであろう。

## 【0029】

固体発泡体の形成のために本発明において使用される膨張性及び熱硬化性組成物は、一般に、水を含む。この水は、本質的に、糖類の溶媒として機能する。

## 【0030】

20

本発明の方法において使用される膨張性組成物は、空気中に細かく分散される必要があるわけではないことを考慮すると、組成物の粘度が十分に低いよう注意することは、無機繊維バインダの場合よりは、重要性が低い。無機繊維用の水性バインダは、噴霧時に、少なくとも90%、実際にはもっと言えば95%、の水を含むが、本発明の膨張性組成物は、よりずっと濃縮されており、かつ、よりずっと粘性がある。

## 【0031】

それらは、有利には、60重量%以下の水、特に35重量%以下、好ましくは25重量%以下、より好ましくは15重量%以下、理想的には5重量%以下の水を含む。

## 【0032】

したがって、加熱前の膨張組成物の乾燥物質含有量は、40重量%以上、特に65重量%以上、好ましくは75重量%以上、より好ましくは85重量%以上、理想的には95重量%以上である。

30

## 【0033】

糖類は、合計で、膨張性組成物の乾燥重量の70%以上、好ましくは80%以上、特に90%以上に相当する。

## 【0034】

糖類及び酸触媒は、膨張性組成物の主要かつ不可欠な成分であるが、膨張性組成物は、最終的な熱硬化発泡体の特性を改善すること、又は製造コストを低減することを意図した幾つかの他のアジュバント及び添加剤を含むことができる。ただし、これらのアジュバント及び添加剤の総量は、好ましくは、膨張性組成物の乾燥重量の30%を超えない。

40

## 【0035】

したがって、膨張性組成物は、例えば、最終発泡体の気孔の平均寸法及びサイズの分散を低減すること、又はフィラーの取り込みを促進することを意図した、一種以上の界面活性剤を含むことができる。膨張組成物は、有利には、全膨張組成物の乾燥重量に対して、1~15重量%、好ましくは2~10重量%の、一種以上の界面活性剤を含む。

## 【0036】

本発明で使用される膨張性組成物は、膨張性組成物全体の乾燥重量に対して、20重量%以下、好ましくは10重量%以下の、一種以上の無機又は有機フィラーを、さらに含むことができる。

## 【0037】

50

最後に、膨張性組成物は、例えば染料、顔料、抗細菌剤又は抗真菌剤、難燃剤、UV吸収剤又は疎水剤などの、ポリマーの加工及び変形のために業界で従来から使用されている一種以上の他の添加剤を含むことができる。これらの添加物は、合計で、好ましくは、組成物の乾燥重量の10%以下に相当する。

#### 【0038】

非常に希薄な形態ではそれ自体が知られている反応性組成物は、このように、本発明の方法においては、序文で言及した従来技術の文献において記載した方法とは完全に異なった方法で使用される。組成物は、互いに接着結合した繊維のブランケットを形成する目的のために、熱い無機繊維上に微細な液滴の形態で噴霧されることはなく、コンパクトな非分散形状のままである。それらの乾燥物質含有量は、従来技術の組成物よりもかなり高い。

10

#### 【0039】

膨張性組成物を、連続したフィルムの形状で支持体上に広げるときには、加熱前、すなわち膨張及び硬化前、のフィルムの厚さは、好ましくは2mm以上、特に5mm以上、より好ましくは10mm以上である。

#### 【0040】

形成される発泡体ブロックの体積は、非常に広い範囲の間で変化できる。膨張性組成物が、連続的なプロセスにおいて使用されるとき、例えば絶縁性材料のストリップ又はプロファイル要素を形成するときには、体積は、潜在的に無限である。膨張性組成物を用いて、別個のブロック、例えば発泡体のスラブ又はシートを形成するときには、その量は、好ましくは、固体熱硬化発泡体の各ブロックの体積が $500\text{ cm}^3$ 以上、好ましくは $0.001\text{ m}^3$ 以上、特に $0.01\text{ m}^3$ 以上になるような量である。

20

#### 【0041】

発泡体のブロックは、好ましくはスラブの形状で提供される。

#### 【0042】

糖類を反応させるために、膨張性組成物を、少なくとも140の温度に加熱する必要がある。反応温度は、好ましくは150 ~ 180 であろう。この温度は、無論、反応混合物の中心部で測定される温度である。

#### 【0043】

熱風、熱放射、マイクロ波、又は高温の支持体(型)と接触させることなどの、ポリマーの加工及び変形の分野で知られている任意の標準的な手段を、段階(c)において膨張性組成物を加熱するために、原則として、使用することができる。

30

#### 【0044】

無論、加熱手段(乾燥炉、支持体、型)の温度は、上記の反応温度よりも高くてもよく、例えば160 ~ 210 であってよい。

#### 【0045】

本発明の別の主題は、本発明の主題である方法によって得ることができる固体発泡体である。

#### 【0046】

本発明の方法によって製造される固体発泡体は、暗褐色から黒色である。それらの密度は、 $30 \sim 60\text{ kg/m}^3$ である。

40

#### 【0047】

それらは閉気孔性を示し、X線断層撮影法によって決定される気孔の平均直径は、 $100 \sim 800\text{ nm}$ である。

#### 【実施例】

#### 【0048】

[例1]

[無機塩]

グルコース-水和物の粉末に酸触媒(酸性無機塩)の水溶液を加えることによって、数種の膨張性及び熱硬化性組成物を調製する。粉末を分散させるために、周囲温度で混合物

50

をかき混ぜる。

【 0 0 4 9 】

乾燥物質量として表された糖類及び酸性無機塩の相対量、 $\text{mol/l}$ での酸触媒の濃度、及び調製された組成物の全固形分を、表 1 a に示す。

【 0 0 5 0 】

それぞれの組成物は、およそ 1 mm の厚みを有するフィルムとして、平底アルミニウム皿（直径 5 cm）に導入される。この皿を、200 に加熱された乾燥炉に導入する。20 分後に、皿を取り出し、周囲温度において冷却し、形成された発泡体の厚さを観察する：

評価尺度：

： 0 . 5 cm 未満  
+ : 0 . 5 ~ 1 cm  
++ : 1 . 1 ~ 2 cm  
+++ : 2 . 1 ~ 3 cm  
++++ : 3 . 1 ~ 4 cm  
+++++ : 4 cm を超える

【 0 0 5 1 】

【 表 1 a 】

表 1 a : 酸性無機塩

糖類	酸触媒	酸触媒濃度	固形分	発泡体の厚さ
85部のD-グルコース-水和物	15部の $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	0.6mol/l	60%	+++++
92.5部のD-グルコース-水和物	7.5部の $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	0.3mol/l	60%	+++++
98.5部のD-グルコース-水和物	1.5部の $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	0.06mol/l	60%	+++++
99.85部のD-グルコース-水和物	0.15部の $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	0.006mol/l	60%	+++++
85部のD-グルコース-水和物	15部の $\text{CuSO}_4$	1.4mol/l	60%	+++++
85部のD-グルコース-水和物	15部の $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	1.2mol/l	60%	+++++

【 0 0 5 2 】

形成された発泡体は、すべて茶色から黒色である。

【 0 0 5 3 】

比較として、酸触媒を除くか、又は、酸性無機塩（ $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{CuSO}_4$ 及び $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ）を、組成物を 3 未満の pH にまで酸化することを可能にしない無機塩と取り代えることによって、類似の組成物を調製する。

【 0 0 5 4 】

結果を、下の表 1 b に示す。

【 0 0 5 5 】

【 表 1 b 】

表 1 b : 比較無機塩

糖類	酸触媒	酸触媒濃度	固形分	発泡体の厚さ
100部のD-グルコース-水和物	-	-	60%	-
85部のD-グルコース-水和物	15部の $\text{MgSO}_4$	1.9mol/l	60%	-
85部のD-グルコース-水和物	15部の $\text{CaSO}_4$	1.3mol/l	60%	-
85部のD-グルコース-水和物	15部の $\text{AlPO}_4$	1.8mol/l	60%	-
85部のD-グルコース-水和物	15部の $\text{NaCl}$	3.9mol/l	60%	-

【 0 0 5 6 】

これらの試料は、20分間の硬化工程後には、黄色からキャラメル色であった。発泡体の形成は観察されない。

【0057】

[例2]

[強酸及びリン酸]

グルコース-水和物の粉末9gに、表2a及び表2bに示す濃度を有する酸触媒（強酸又はリン酸）の水溶液6mlを加えることによって、数種の膨張性及び熱硬化性組成物を調製する。混合物内で粉末を分散させるために、周囲温度で混合物をかき混ぜる。

【0058】

使用される酸触媒のmol/l濃度、また、調製された組成物の全固形分を、表2aに示す。

【0059】

それぞれの組成物は、およそ1mmの厚みを有するフィルムとして、平底アルミニウム皿（直径5cm）に導入される。この皿は、200℃に加熱された乾燥炉に導入される。20分後、皿を取り出し、周囲温度において冷却し、形成された発泡体の厚さを観察する。評価尺度は、例1のものと同一である。

【0060】

【表2a】

表2a：強酸及びリン酸

糖類	酸触媒	酸触媒重量	酸触媒濃度	固形分	発泡体の厚さ
100部のD-グルコース-水和物	HCl	219mg	1mol/l	60%	+++++
100部のD-グルコース-水和物	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	164mg	0.28mol/l	60%	+++++
100部のD-グルコース-水和物	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	59mg	0.1mol/l	60%	+++++
100部のD-グルコース-水和物	HNO <sub>3</sub>	453mg	1.2mol/l	60%	++
100部のD-グルコース-水和物	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	118mg	0.20mol/l	60%	+++++

【0061】

0.1mol/l以上の濃度で使用された塩酸、硫酸及びリン酸は、茶色から黒色の、容積が大きい発泡体を生じる。不可解なことに、硝酸は、たとえ高濃度であっても、他の酸よりも比較的小さい程度にしか発泡しない。

【0062】

比較として、同一の酸を、0.01mol/lの濃度で使用する。結果を下の表2bに示す。

【0063】

【表2b】

表2b：強酸及びリン酸（比較）

糖類	酸触媒	酸触媒重量	酸触媒濃度	固形分	発泡体の厚さ
100部のD-グルコース-水和物	HCl	2mg	0.01mol/l	60%	-
100部のD-グルコース-水和物	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	6mg	0.01mol/l	60%	-
100部のD-グルコース-水和物	HNO <sub>3</sub>	4mg	0.01mol/l	60%	-
100部のD-グルコース-水和物	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	6mg	0.01mol/l	60%	-

【0064】

発泡体は、形成されない。

【0065】

我々はまた、D-グルコースを増量した酢酸（弱酸）に接触させることによって、かつ



、同一条件下で混合物を加熱することによって、一連の試験を実行した。15 mol/l よりも大きい濃度の酢酸であっても、発泡体の形成は観察されない。

本発明の態様として、以下の態様を挙げることができる：

#### 《態様 1》

以下の段階を順に含む、固体熱硬化発泡体の製造方法：

(a) 以下を含む膨張性及び熱硬化性組成物を提供すること：

糖類、

強酸、リン酸及び酸性無機塩から選ばれる酸触媒、ここで前記強酸の濃度は、0.1 N 以上であり、前記リン酸の濃度は、0.1 mol/l 以上であり、かつ前記酸性無機塩の濃度は、前記組成物の pH が 3 以下となるような濃度であり、前記酸性無機塩は、アルミニウム、ガリウム、銅、亜鉛、銀、ニッケル、鉄及び鉛の硫酸塩、硝酸塩、塩化物並びに臭化物から選ばれる、

(b) 1 mm 以上の厚みを有するフィルムとして、前記膨張性組成物を支持体に適用すること、又は前記膨張性及び熱硬化性組成物を型へ導入すること、

(c) 前記膨張性及び熱硬化性組成物を 140 以上の温度に加熱して、固体熱硬化発泡体のブロックを形成すること。

#### 《態様 2》

前記酸触媒を、強酸及びリン酸によって構成される群から選ぶ場合に、酸/糖類のモル比は、1/6 未満、好ましくは 1/40 ~ 1/8、特には 1/35 ~ 1/9、理想的には 1/34 ~ 1/10 であることを特徴とする、態様 1 に記載の方法。

#### 《態様 3》

前記フィルムの前記厚みは、2 mm 以上、好ましくは 5 mm 以上、特には 10 mm 以上であることを特徴とする、態様 1 又は 2 のいずれか一項に記載の方法。

#### 《態様 4》

固体熱硬化発泡体の前記ブロックは、スラブであることを特徴とする、態様 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の方法。

#### 《態様 5》

前記膨張性組成物は、60 重量% 以下、好ましくは 25 重量% 以下、より好ましくは 15 重量% 以下、特には 5 重量% 以下の水を含むことを特徴とする、態様 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の方法。

#### 《態様 6》

前記糖類は、前記膨張性組成物の乾燥重量の 70 % 以上、好ましくは 80 % 以上、特には 90 % 以上に相当することを特徴とする、態様 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の方法。

#### 《態様 7》

前記糖類は、還元糖及び非還元糖から選ばれ、好ましくは還元糖から選ばれることを特徴とする、態様 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の方法。

#### 《態様 8》

前記糖類は、グルコース及びデンプン加水分解物から選ばれる還元糖であることを特徴とする、態様 7 に記載の方法。

#### 《態様 9》

前記強酸の濃度は、0.1 ~ 1.5 N、好ましくは 0.15 ~ 1.2 N、特には 0.2 ~ 1.0 N であることを特徴とする、態様 1 に記載の方法。

#### 《態様 10》

前記膨張性組成物は、前記膨張性組成物の全体の乾燥重量に対して、20 重量% 以下、好ましくは 10 重量% 以下の、一種以上の無機又は有機フィラーをさらに含むことを特徴とする、態様 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の方法。

#### 《態様 11》

態様 1 ~ 10 のいずれか一項に記載の方法によって得ることができる、固体発泡体。

#### 《態様 12》

前記固体発泡体は、30 ~ 60 kg/m<sup>3</sup> の密度を示すことを特徴とする、態様 11 に

10

20

30

40

50

記載の固体発泡体。

《態様 1 3》

前記固体発泡体は、閉気孔性を示すことを特徴とする、態様 1 1 又は 1 2 のいずれか一項に記載の固体発泡体。

《態様 1 4》

X 線断層撮影法によって決定される気孔の平均直径は、1 0 0 ~ 8 0 0 n m であることを特徴とする、態様 1 1 ~ 1 3 のいずれか一項に記載の固体発泡体。

《態様 1 5》

以下を含有する組成物の、発泡体タイプの絶縁性製品を製造するための膨張性及び熱硬化性組成物としての、使用：

糖類、

強酸、リン酸及び酸性無機塩から選ばれる、酸触媒。

---

フロントページの続き

- (72)発明者 マリー サボネ  
フランス国, 7 5 0 1 8 パリ, パサージュ ラメ 1 4
- (72)発明者 ピエール サロモン  
フランス国, 9 2 4 0 0 クルブボア, リュ アダン ルドゥー, 3 1
- (72)発明者 エドゥアール オベール  
フランス国, 6 0 7 0 0 フルーリンヌ, ラ レジエール 4

審査官 鶴 剛史

- (56)参考文献 米国特許第 0 2 9 1 4 4 9 4 ( U S , A )  
特開昭 6 2 - 2 4 3 6 2 9 ( J P , A )  
特開平 0 6 - 1 3 6 1 6 8 ( J P , A )  
特開 2 0 1 3 - 1 9 9 6 3 6 ( J P , A )  
米国特許出願公開第 2 0 1 4 / 0 2 8 8 2 9 7 ( U S , A 1 )

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)  
C 0 8 J 9 / 0 2  
W P I