

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6420344号
(P6420344)

(45) 発行日 平成30年11月7日(2018.11.7)

(24) 登録日 平成30年10月19日(2018.10.19)

(51) Int.Cl.	F 1	
C 08 J 9/36	(2006.01)	C 08 J 9/36
B 32 B 27/30	(2006.01)	B 32 B 27/30
B 32 B 5/18	(2006.01)	B 32 B 5/18
B 29 C 44/56	(2006.01)	B 29 C 44/56
B 29 K 25/00	(2006.01)	B 29 K 25/00

請求項の数 15 (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願2016-536520 (P2016-536520)
(86) (22) 出願日	平成26年12月12日 (2014.12.12)
(65) 公表番号	特表2017-504679 (P2017-504679A)
(43) 公表日	平成29年2月9日 (2017.2.9)
(86) 国際出願番号	PCT/US2014/070016
(87) 国際公開番号	W02015/094967
(87) 国際公開日	平成27年6月25日 (2015.6.25)
審査請求日	平成28年6月3日 (2016.6.3)
(31) 優先権主張番号	61/918,500
(32) 優先日	平成25年12月19日 (2013.12.19)
(33) 優先権主張国	米国(US)

(73) 特許権者	502141050 ダウ グローバル テクノロジーズ エル エルシー
	アメリカ合衆国 ミシガン州 48674 , ミッドランド, ダウ センター 204 O
(74) 代理人	100099759 弁理士 青木 篤
(74) 代理人	100077517 弁理士 石田 敏
(74) 代理人	100087413 弁理士 古賀 哲次
(74) 代理人	100102990 弁理士 小林 良博

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】硬質熱可塑性発泡体の高密度化方法及び該高密度化された硬質熱可塑性発泡体を組み込む複合構造

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

スチレン系ポリマー発泡体の表面を高密度化するための方法であって、

a) 热及び圧力を、40～100mmの当初厚さ及び圧縮率3～10%の弹性限界を有する出発モノリシック熱可塑性スチレン系ポリマー発泡体の少なくとも1つの表面に適用して、前記少なくとも1つの表面を、少なくとも50kPaで300kPa以下であるが前記出発モノリシック熱可塑性スチレン系ポリマー発泡体の降伏圧縮強度を超えない圧力を適用しながら、前記スチレン系ポリマーのガラス転移点を超える温度まで局所的に加熱し、前記少なくとも1つの表面に隣接するセルを崩壊させて、前記少なくとも1つの表面に少なくとも1つの高密度化された表面層を形成し、少なくとも5mmの厚さ及び80kg/m³以下の体積密度を有する高密度化されていない芯と、少なくとも0.6kg/m²の面密度及び少なくとも200kg/m³の体積密度を有する少なくとも1つの高密度化された表面層とを有する多層モノリシック発泡体を製作するステップと、

b) 前記多層モノリシック発泡体の前記少なくとも1つの高密度化された表面層に対する圧力を維持すると同時に、前記多層モノリシック発泡体の加熱され高密度化された前記少なくとも1つの表面を、前記スチレン系ポリマーのガラス転移点を超える温度から50

以下に冷却するステップと、を含み、前記維持される圧力は、少なくとも1.5kPaであるが、前記高密度化されていない芯を永久的に変形させるには不十分であり、ステップb) の終了後の前記多層モノリシック発泡体の全厚、前記高密度化されていない芯の厚さ及び前記少なくとも1つの高密度化された表面層の厚さが、それぞれ、ステップa) の

10

20

終了後のそれらのそれぞれの厚さから 5 %以内である、前記方法。

【請求項 2】

ステップ a)において、少なくとも 400 kg/m^3 の体積密度を有する少なくとも 1 つの高密度化された表面層が製作される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

ステップ a)において、少なくとも 0.8 kg/m^2 の面密度を有する少なくとも 1 つの高密度化された表面層が製作される、請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 4】

ステップ a)において、前記出発モノリシック熱可塑性スチレン系ポリマー発泡体の 2 つの対向する側が高密度化される、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の方法。 10

【請求項 5】

前記出発モノリシック熱可塑性スチレン系ポリマー発泡体の前記 2 つの対向する側は、当該発泡体の片側にステップ a)及び b)を実施し、次いで、当該発泡体の反対側にステップ a)及び b)を実施することによって、順次に高密度化される、請求項 4 に記載の方法。

【請求項 6】

前記出発モノリシック熱可塑性スチレン系ポリマー発泡体の前記 2 つの対向する側は、当該発泡体の当該対向する側のそれぞれにステップ a)及び b)を同時に実施することによって、同時に高密度化される、請求項 4 に記載の方法。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の方法であって、当該方法は連続法であり、ステップ a)が連続的に実施され、ステップ a)が、出発モノリシック熱可塑性スチレン系ポリマー発泡体を高密度化領域を通して搬送することにより実施され、前記高密度化領域において、圧力手段及びコンベヤ手段が、次第に制限される垂直開口部を画定し、前記モノリシック熱可塑性スチレン系ポリマー発泡体は、当該垂直開口部を通って移動し、前記モノリシック熱可塑性スチレン系ポリマー発泡体の少なくとも 1 つの表面に加熱され高密度化された表面層が形成され、ステップ b)が、少なくとも 1 つの加熱され高密度化された表面層を有する前記モノリシック熱可塑性スチレン系ポリマー発泡体を冷却領域中を連続的に移動させることにより実施され、前記モノリシック熱可塑性スチレン系ポリマー発泡体の少なくとも 1 つの加熱され高密度化された表面層が前記スチレン系ポリマーのガラス転移点を超える温度から 50 以下に冷却される、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の方法。 30

【請求項 8】

少なくとも 5 mm の厚さ及び 80 kg/m^3 以下の体積密度を有する高密度化されていない芯と、少なくとも 0.6 kg/m^2 の面密度及び少なくとも 200 kg/m^3 の体積密度を有する少なくとも 1 つの高密度化された表面層とを有するモノリシック多層スチレン系ポリマー発泡体の製造方法であって、

a) 熱及び圧力を、 $40 \sim 100 \text{ mm}$ の当初厚さ及び圧縮率 3 ~ 10 % の弾性限界を有する出発モノリシック熱可塑性スチレン系ポリマー発泡体の少なくとも 1 つの表面に適用して、前記少なくとも 1 つの表面を、少なくとも 50 kPa で最大で 300 kPa であるが前記出発モノリシック熱可塑性スチレン系ポリマー発泡体の降伏圧縮強度を超えない圧力を適用しながら、前記スチレン系ポリマーのガラス転移点を超える温度まで局所的に加熱し、前記少なくとも 1 つの表面に隣接するセルを崩壊させて、前記少なくとも 1 つの表面に少なくとも 1 つの高密度化された表面層を形成し、少なくとも 5 mm の厚さ及び 80 kg/m^3 以下の体積密度を有する高密度化されていない芯と、少なくとも 0.6 kg/m^2 の面密度及び少なくとも 200 kg/m^3 の体積密度を有する少なくとも 1 つの高密度化された表面層とを有する多層モノリシック発泡体を製作するステップと、 40

b) 前記多層モノリシック発泡体の前記少なくとも 1 つの高密度化された表面層に対する圧力を維持すると同時に、前記多層モノリシック発泡体の加熱され高密度化された前記少なくとも 1 つの表面を、前記スチレン系ポリマーのガラス転移点を超える温度から 50

10

20

30

40

50

以下に冷却するステップと、を含み、前記維持される圧力は、少なくとも 1.5 kPa であるが、前記高密度化されていない芯を永久的に変形させるには不十分であり、ステップb)の終了後の前記多層モノリシック発泡体の全厚、前記高密度化されていない芯の厚さ及び前記少なくとも1つの高密度化された表面層の厚さが、それぞれ、ステップa)の終了後のそれらのそれぞれの厚さから5%以内である、前記方法。

【請求項9】

前記モノリシック多層スチレン系ポリマー発泡体の高密度化されていない芯は、 50 kg/m^3 以下の体積密度を有する、請求項8に記載の方法。

【請求項10】

前記モノリシック多層スチレン系ポリマー発泡体の高密度化された表面は、少なくとも 400 kg/m^3 の体積密度及び少なくとも 0.8 kg/m^2 の面密度を有する、請求項8または9に記載の方法。 10

【請求項11】

モノリシック多層スチレン系ポリマー発泡体は2つの対向する側のそれぞれの上に高密度化された表面層を有する、請求項8~10のいずれか一項に記載の方法。

【請求項12】

多層積層体の製造方法であって、

請求項8~11のいずれか一項に記載の方法によりモノリシック多層スチレン系ポリマー発泡体を製造することと、

前記モノリシック多層スチレンポリマー発泡体の少なくとも1つの高密度化された表面にガラス強化プラスチックシートを結合させること、
を含む、多層積層体の製造方法。 20

【請求項13】

前記モノリシック多層スチレンポリマー発泡体は、2つの対向する高密度化された表面を有し、ガラス強化プラスチックシートは、前記ポリマー発泡体の前記高密度化された表面のそれぞれに結合される、請求項12に記載の方法。

【請求項14】

前記モノリシック多層スチレンポリマー発泡体の前記高密度化されていない芯の厚さは、少なくとも 40 mm 厚である、請求項13に記載の方法。

【請求項15】

前記高密度化された表面層のそれぞれの面密度は、 $0.7\sim0.95\text{ kg/m}^3$ であり、前記高密度化された表面層のそれぞれの厚さは、 $1\sim3\text{ mm}$ であり、前記繊維強化プラスチック層はそれぞれ、 $0.5\sim12\text{ mm}$ の厚さを有する、請求項12~14のいずれか一項に記載の方法。 30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、硬質発泡体本体上に高密度化された層を形成するための方法、及び得られた硬質発泡体本体を組み込む複合構造に関する。

【0002】

発泡ポリスチレンなどの硬質熱可塑性ポリマー発泡体は、建物、大型冷蔵室及び冷凍室、ならびに冷蔵車のための断熱材として広く使用される。これらの発泡体の剛性は、これにより発泡体が構造の全体的な機械的強度に寄与することが可能になるため、重要である。

【0003】

場合によっては、ポリマー発泡体は、他の材料のさらなる層に積層されて複合構造を形成する、芯層を形成する。この一例は、冷蔵車のためのサンドイッチパネルである。これらのサンドイッチ材料は、ポリスチレン発泡体の芯層を有する。このサンドイッチ構造の外層は、多くの場合、外見上及び構造上重要である硬質で滑らかな外部表面を提供する、ガラス強化プラスチック(GRP)層である。 50

【0004】

G R P 層をポリスチレン発泡体に直接結合させることが、費用及び他の理由で望ましい。残念なことに、これが行われると製品はしばしば、破損を生じる。これは部分的に、製造プロセスにおける不完全さによるものであり、G R P 層と発泡体層との間の十分な接着が達成されず、G R P 層と発泡体層とが接着しない局所的領域（剥離パッチ）をもたらす。経時的に、製品が環境加熱及び冷却、ならびに機械的応力に曝露されるにつれて、これらの剥離パッチは拡大する可能性がある。これが生じるとき、G R P 層と発泡体層との間に大きな気泡が生じ、構造の外見上及び／または機械上の破損をもたらす。

【0005】

この問題に対する本産業の解決法は、発泡体とG R Pとの間に木材層を挿入し、3層構造を5層構造に変換することであった。G R Pが木材などの硬質の高密度化された表面に適用されるときでさえなお、剥離パッチは形成され得るが、パッチは、拡大して大きい気泡を形成することに対してより抵抗性がある。これは、より高い費用及びより大きい質量の代償を伴って問題を低減する。木材層の追加はまた、パネルの厚さを増加させる。5層パネルが3層パネルと同じ厚さを有しなければならない場合、発泡体層の厚さを減少させなければならなく、それはパネルの断熱値を低下させる。

10

【0006】

接着の問題は本質的に、低い発泡体密度に起因して、応力がポリマー材料の機械的強度を超える場合の、ポリマー発泡体の表面における凝集破壊のうちの1つである。この問題に対処する一方法は、発泡体表面の発泡体密度を増加させる、すなわち、高密度材料の表面層を提供することである。多層発泡体製品は、この目的で開発されてきた。これらは、高密度発泡体シートを別々に製作し、それらをより低い密度の芯に積層することによって作製される。この方法は、別々の発泡体製品が作成され、次いで組み立てられる必要があるため、かなりの費用を追加する。加えて、発泡体芯のどちらの側にも大きい表面積にわたって十分な接着結合を得るという難しい問題がある。

20

【0007】

よりよい方法は原理上、低い芯密度、及び片側または両側に高密度化された被膜を有するモノリシック発泡体パネルを提供することである。発泡体の表面を熱軟化させ、表面付近のセルが崩壊し、被膜層を形成することを可能にすることによって、高密度化された表面を有する発泡体材料を作製するための方法が開発されてきた。例えば、国際公開第2001/056773号は、熱風ナイフまたは赤外線ヒータを使用して、熱が発泡体表面に適用される、ポリエチレン発泡体の表面を高密度化するための方法を記載する。加熱後、発泡体は、冷却ニップローラに通されて、表面を高密度化及び再凝固させることができる。この方法は、非常に薄い被膜を形成することが可能であるが、そうするために高密度化方法を複数回通過することを必要とする。この方法はまた、ポリスチレン発泡体のような硬質発泡体には適していない。

30

【0008】

米国特許第7,357,974号は、交互の高密度化された層及び高密度化されていない層を有する熱可塑性ブランケットを形成するための方法を記載する。高密度化された層は、低密度の出発材料をラミネータで圧縮し、次いで、圧縮された材料の表面を加熱及び融解させて、高密度化された層を形成することによって形成される。表面で高密度化された出発材料は、ポリマー発泡体として記載されない。いずれにしても、この方法は、初期の圧縮設定が発泡体を永久的に変形させるため、硬質ポリマー発泡体上に高密度化された層を形成することには適していない。

40

【0009】

本発明は、スチレン系ポリマー発泡体の表面を高密度化するための方法であって、
a) 熱及び圧力を、少なくとも25mmの当初厚さを有する出発モノリシック熱可塑性スチレン系ポリマー発泡体の少なくとも1つの表面に適用して、該表面を、スチレン系ポリマーのガラス転移点を超える温度まで局所的に加熱し、該表面に隣接するセルを崩壊させて、そのような表面上に高密度化された被膜を形成し、少なくとも5mmの厚さ及び8

50

0 kg/m^3 以下の体積密度を有する高密度化されていない芯と、少なくとも 0.6 kg/m^2 の面密度及び少なくとも 200 kg/m^3 の体積密度を有する少なくとも 1 つの高密度化された表面と、を有する多層モノリシック発泡体を製作することと、

b) 多層モノリシック発泡体の 1 つまたは複数の高密度化された表面上の圧力を維持すると同時に、多層モノリシック発泡体の加熱及び高密度化された表面を、スチレン系ポリマーのガラス転移点を超える温度から 50 以下に冷却することと、を含み、維持された圧力は、少なくとも 0.5 kPa であるが、高密度化されていない芯を永久的に変形させるには不十分である。

【0010】

本発明はまた、少なくとも 5 mm の厚さ及び 80 kg/m^3 以下の体積密度を有する高密度化されていない芯と、少なくとも 0.6 kg/m^2 の面密度及び少なくとも 200 kg/m^3 の体積密度を有する少なくとも 1 つの高密度化された表面と、を有するモノリシック多層スチレン系ポリマー発泡体である。 10

【0011】

本発明はまた多層積層体であり、積層体は、発泡体芯と、発泡体芯の少なくとも 1 つの表面に結合されたガラス強化プラスチックシートとを含み、発泡体芯は、少なくとも 5 mm の厚さ及び 80 kg/m^3 以下の体積密度を有する高密度化されていない芯と、少なくとも 0.6 kg/m^2 の面密度及び少なくとも 200 kg/m^3 の体積密度を有する少なくとも 1 つの高密度化された表面と、を有するモノリシック多層スチレン系ポリマー発泡体であり、さらに、ガラス強化プラスチックシートは、ポリマー発泡体の高密度化された表面に結合される。 20

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図 1】本発明の方法の一実施形態の概略図である。

【図 2】本発明の方法の第 2 の実施形態の概略図である。

【図 3】本発明の方法の第 3 の実施形態の概略図である。

【図 4】本発明の高密度化された発泡体本体の側面図である。

【図 5】本発明の第 2 の高密度化された発泡体本体の側面図である。

【図 6】本発明の発泡体本体を含む積層体の側面図である。

【図 7】本発明の発泡体本体を含む積層体の第 2 の実施形態の側面図である。 30

【0013】

図 1 を見ると、発泡体本体 1 は、初期厚さ H_0 を有する。発泡体本体 1 は、発泡モノリシック熱可塑性スチレン系ポリマーである。「モノリシック」とは、発泡体の区分の間に継ぎ目または結合部なく、連続的なポリマー相を有する発泡体を意味する。押出プロセスで作製される発泡体本体は、出発モノリシック発泡体から本発明の方法に従って作製される部分的に高密度化された発泡体本体のように、この意味でモノリシックである。

【0014】

スチレン系ポリマーは、(1) 熱可塑性である、かつ(2) 重合ビニル芳香族モノマー(複数可)がポリマーまたはコポリマーの少なくとも 50 重量 % を構成する、1 つ以上のビニル芳香族モノマーのポリマーまたはコポリマーであると特徴付けられる。非臭素化スチレン系ポリマーは、好ましくは、少なくとも 70 重量 % の重合ビニル芳香族モノマー(複数可)を含有する。ビニル芳香族モノマーとしては、スチレン、-メチルスチレン、2-または 4-メチルスチレン、ジメチルスチレン、2-または 4-エチルスチレン、ジエチルスチレン、2-または 4-イソプロピルスチレン、2-または 4-クロロスチレン、ジクロロスチレン、トリクロロスチレン、ビニルトルエン、ビニルナフタリン、ジビニルベンゼンなどが挙げられる。スチレン系ポリマーは、ビニル芳香族モノマーのホモポリマー、または 2 つ以上のビニル芳香族モノマーのコポリマーであってもよい。ポリスチレンのホモポリマーは、好ましい種類のスチレン系ポリマーである。他の実施形態では、スチレン系ポリマーは、1 つ以上のビニルモノマー及び 1 つ以上の他のモノマー(すなわち、ビニル芳香族モノマーではないモノマー)のコポリマーである。そのような他のモノマ 40

ーの例としては、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸ヒドロキシエチルメタクリル酸ヒドロキシエチルなどのアクリル酸及びメタクリル酸モノマー；アクリロニトリル；マレイン酸無水物、及びイタコン酸無水物が挙げられる。好ましいコモノマーは、アクリロニトリルである。最大で30重量%の重合アクリロニトリル、特に8～25重量%の重合アクリロニトリルを含有するスチレン-アクリロニトリルコポリマーは、別の好ましい種類のスチレン系コポリマーである。発泡体本体は、2つ以上のポリマーの混合物から作られてもよい。

【0015】

スチレン系ポリマーは、例えば、国際公開第2012/082332号に記載されるようなさらなる添加剤を含有することができる。そのようなさらなる添加剤は、例えば、米国特許第4,070,336号、米国特許第4,086,205号、米国特許第4,255,324号、米国特許第4,268,459号、米国特許第4,278,588号、国際公開第2007/019120号、国際公開第2009/108453号、国際公開第2008/021417号、国際公開第2009/035880号、及び国際公開第2009/035881号に記載されるような難燃剤；例えば、米国特許第2011-0196053号に記載されるような難燃共力剤（ジクミルまたはポリクミルなど）、押出助剤、ポリエチレン及びポリエチレンワックスなどのポリマーを含むセルサイズ制御剤、色素、無機充填剤、ならびに赤外線減衰剤（カーボンブラック、グラファイト、及び二酸化チタンなど）を含んでもよい。有用な安定剤としては、酸化マグネシウムなどの酸化防止剤及び酸掃去剤、エポキシ樹脂（複数可）、亜リン酸化合物、ならびにリン酸化合物が挙げられる。押出助剤の例としては、例えば、ステアリン酸バリウムなどのステアリン酸の金属塩を含む、可塑剤を含む。

10

【0016】

高密度化の前に、発泡体本体1は、例えば、 $16 \sim 80 \text{ kg/m}^3$ 、 $20 \sim 65 \text{ kg/m}^3$ 、 $24 \sim 55 \text{ kg/m}^3$ 、または $28 \sim 45 \text{ kg/m}^3$ の発泡体体積密度を有する。高密度化前の発泡体本体1は、典型的には 600 kPa 以下、好ましくは約 $250 \sim 450 \text{ kPa}$ の降伏圧縮強度を示す（本発明の方法の間に適用される力の方向で）。発泡体本体1は、3～10%の圧縮の弾性限界を有し得る。すなわち、発泡体は、初期発泡体厚さの3～10%の歪み（圧縮）が達成されるまで、圧縮強度の増加と共に多かれ少なかれ直線的に圧縮し、その後、降伏点が達成され、圧縮応力及び歪みは、もはやほぼ比例しなくなる。

20

【0017】

当初発泡体厚さは、少なくとも 25 mm 及び好ましくは少なくとも 40 mm である。当初発泡体厚さは、 400 mm ほどであってもよいが、好ましくは 160 mm 以下である。好ましい当初発泡体厚さは、 $40 \sim 100 \text{ mm}$ であり、特に好ましい当初発泡体厚さは、 $60 \sim 100 \text{ mm}$ である。

30

【0018】

図1に示される実施形態では、加熱圧盤2とプレス3との間で発泡体本体1を圧縮することによって、熱及び圧力が発泡体本体1に適用される。本実施形態では、加熱圧盤2は、スチレン系ポリマーのガラス転移点を超える温度を有し、一方で、プレス3はより低い温度を有するため、したがって、高密度化は発泡体本体1の底部表面のみに生じる。

40

【0019】

プレス3は、発泡体本体1に下方圧力をかける。この下方圧力は、矢印4によって図に1に表される。下方圧力は、プレス3の重量によってのみ提供され得る。したがって、単純な実施形態では、プレス3は、単に発泡体本体1の頂部に配置される平板である。あるいは、下方圧力は、発泡体本体1への下方圧力を増加させるために、プレス3に適用され得る。

【0020】

発泡体本体1に適用される圧力は、出発発泡体本体の降伏圧縮強度未満である。好まし

50

くは、適用される圧力は、少なくとも 50 kPa、及び 300 kPa 以下である（しかし、発泡体本体 1 の降伏圧縮強度を決して超えない）。

【0021】

加熱圧盤 2 の温度は、少なくともスチレン系ポリマーのガラス転移点であり、好ましくは、そのガラス転移点よりも少なくとも 20°、少なくとも 40°、または少なくとも 50° 高い。温度は、スチレン系ポリマーが分解する温度未満である。好ましい温度は 140~200° であり、より好ましい温度は 150~180° であるが、これは、特定のスチレン系ポリマーに応じて異なり得る。

【0022】

加熱圧盤 2 は、金属板を含む、任意の平坦な加熱された表面であってもよい。¹⁰ 熱は、放射加熱、赤外線加熱、抵抗加熱、圧盤 2 の加熱された熱流体（高温液体またはガスを含む）との接触など、任意の従来の方法によって、加熱圧盤 2 に提供され得る。

【0023】

図 1 a) は、高密度化方法の開始を示す。図 1 a) 中、発泡体本体 1 は、加熱圧盤 2 上に位置付けられ、プレス 3 が、時間 $t = t_0$ で発泡体本体 1 の頂部表面上にもたらされる。¹⁰ t_0 は、圧力がプレス 3 によって発泡体本体 1 に最初に適用される時間を表す。本質的に、高密度化はまだ生じていない。適用された圧力が出発泡体本体 1 の降伏圧縮強度未満であるため、発泡体本体 1 は、適用された圧力によってその弾性限界を超えて圧縮されない。つまり、

【0024】

【数 1】

$$\frac{(H_0 - H_1)}{H_0} \times 100\% \leq L_e$$

【0025】

であり、式中、 H_0 は、発泡体本体 1 の初期（非圧縮）高さであり、 H_1 は、加熱圧盤 3 の適用された圧力下でのプロセスの開始における発泡体本体 1 の高さであり、 L_e は、発泡体本体 1 の弾性限界である。好ましくは、 H_1 は、高密度化が開始する前に、 H_0 の 95~100%、より好ましくは 97~100% である。

【0026】

図 1 b)、1 c)、及び 1 d) は、連続時間 $t_0 < t_1 < t_2 < t_F$ での発泡体本体 1 の底部表面上の高密度化された被膜層 5 の形成を示し、式中、 t_F は、加熱ステップの終わりの時間を表す。加熱圧盤 2 は、発泡体本体 1 の底部表面でポリマーを融解させる。発泡体本体の底部表面でセル中に混入されるガスは、ポリマーが融解するときに逃げ、発泡体本体 1 の底部表面で発泡体を崩壊させ、高密度化された層 5 を形成する。図 1 b) ~ 1 d) に見られるように、高密度化された層 5 の厚さは、発泡体本体 1 の底部表面におけるセルが崩壊するにつれて、この加熱ステップ中に増加する。³⁰ (図 1 b) ~ 1 d) 中、高密度化された層 5 の厚さは、例示目的で誇張される。) 発泡体本体 1 の厚さは、 $H_1 > H_2 > H_3 > H_F$ になるように、加熱ステップが継続し、底部表面におけるより多くのセルが崩壊するにつれて、それに応じて減少する。

【0027】

加熱プロセス中、図 1 の矢印 4 によって表される下方圧力は常に、発泡体本体 1 の残りのセル層 7 の降伏圧縮強度未満である。このため、加熱ステップ中の発泡体本体 1 の厚さの減少は、発泡体本体 1 のセル部分 7 の圧縮よりもむしろ底部表面におけるセルの崩壊によるものである。したがって、加熱ステップが継続し、かつより多くのセルが発泡体本体 1 の底部表面で崩壊するにつれて、発泡体本体 1 の厚さは減少し、プレス 3 は、対応する量下がる。

【0028】

高密度化された層 5 の厚さは、以下の通り、発泡体本体 1 の厚さの変化に近似的に関係する。

10

20

30

40

50

【0029】

【数2】

$$t_D = \frac{\Delta H}{n} X \frac{\rho_I}{\rho_D}$$

【0030】

式中、 t_D は、高密度化された層 5 の厚さであり、 H は、加熱ステップ中の発泡体本体 1 の厚さの変化であり、 ρ_I は、初期発泡体体積密度であり、 ρ_D は、高密度化された層の体積密度であり、 n は、(図 1 に示されるように) 発泡体本体が加熱ステップ中に片側で高密度化されたときに 1 であり、発泡体本体が加熱ステップ中に両側で高密度化されたときに 2 である。この関係は、高密度化された層 5 の体積密度を、その厚さ及び発泡体本体 1 の初期密度から容易に推測することを可能にする。

【0031】

H の値は、例えば、発泡体本体の初期厚さ (H_0) の 5 ~ 70 %、より好ましくは 25 ~ 60 %、なおさらに好ましくは 40 ~ 60 % であってもよい。いくつかの実施形態では、 H は、5 ~ 60 cm、10 ~ 50 cm、または 20 ~ 40 cm である。

【0032】

高密度化された層は、少なくとも 200 g / m³ の体積密度を有してもよい。体積密度は、好ましくは少なくとも 400 g / m³、及びなおさらに好ましくは少なくとも 600 g / m³ である。高密度化された層の体積密度は、スチレン系ポリマーのバルク密度と同じ程度であってもよい。

【0033】

高密度化された層は、少なくとも 0.6 g / m²、より好ましくは少なくとも 0.8 g / m² の面密度 (単位表面積当たりの重量) を有してもよい。高密度化された範囲の面密度は、関係、

【0034】

【数3】

$$AD_D = \frac{\Delta H}{n} X \rho_I$$

30

【0035】

を使用して、加熱ステップ中の発泡体本体の厚さの変化から推測され得、式中、 AD_D は、高密度化された層の面密度であり、 n 、 H 、及び ρ_I は、前に定義された通りである。

【0036】

発泡体本体のセル部分 7 の体積密度は、加熱ステップ中に実質的に変化しない。例えば、発泡体本体のセル部分 7 の体積密度は、出発発泡体本体の体積密度よりも多くて 25 %、好ましくはわずか 10 %、及びなおさらに好ましくはわずか 5 % 大きくあるべきである。特に好ましい実施形態では、発泡体本体 1 のセル部分の体積密度は、出発発泡体本体の体積密度の 102 % にすぎない。

40

【0037】

所望の量の高密度化が達成された後、1つまたは複数の高密度化された表面上の圧力が維持されると同時に、発泡体本体 1 の高密度化された層は、スチレン系ポリマーのガラス転移点を超える温度から 50 以下に冷却される。冷却ステップで維持された圧力は、少なくとも 0.5 kPa、好ましくは少なくとも 1.5 kPa であるが、高密度化されていない芯を永久的に変形させるには不十分である。この圧力は、好ましくは、初期発泡体本体の降伏圧縮強度未満である。それは、例えば、最大で 300 kPa であってもよい。

【0038】

図 1 e) は、冷却ステップの一実施形態を示す。図 1 a) ~ 1 d) で製作された発泡体本体 1 は、冷却圧盤 6 とプレス 3との間に配置される。冷却圧盤 6 は、冷却ステップ中、

50

常にスチレン系ポリマーのガラス転移点未満である。冷却ステップの終わりに、冷却圧盤6は、50以下の温度であり、好ましくは25以下の温度である。いくつかの実施形態では、冷却圧盤6は、全冷却ステップ中、50未満及び好ましくは25未満の温度である。他の実施形態では、冷却圧盤6の温度は、冷却ステップ中、50を超える温度から50未満、好ましくは25未満に低下される。

【0039】

冷却圧盤6は、加熱圧盤2と同じ物理的な1つの装置であってもよい。そのような場合、冷却は、加熱ステップの終了後に加熱圧盤2/冷却圧盤6に提供され、その温度を上記のように低下させる。冷却は、例えば、冷却圧盤を冷気または冷却液体などの冷たい流体と接触させることによって、冷却圧盤6に適用され得る。

10

【0040】

高密度化された層の表面がガラス転移点を超える温度から50以下に冷却する際に、部分的に高密度化された発泡体本体が、上記の圧力下にあることが重要である。冷却が圧力の非存在下で生じる場合、高密度化された表面は、不均一または波形になる。波形は、部分的に高密度化された発泡体本体が後にガラス強化プラスチック(GRP)または他の表面層に積層される場合に、強い結合を得ることを非常に困難にする。

【0041】

したがって、図1e)の冷却圧盤6が加熱圧盤2とは異なる1つの装置である場合、部分的に高密度化された発泡体本体1を加熱圧盤2から冷却圧盤6に移動させることが必要である。そのような場合、部分的に高密度化された発泡体本体1は、高密度化された層5の露出表面の温度が、スチレン系ポリマーのガラス転移点未満まで下がる前に、移動され、圧力下に置かれなければならない。

20

【0042】

本質的に、冷却ステップ中にさらなる高密度化は生じず、したがって、部分的に高密度化された発泡体本体の全般的な厚さ(図1のH_F)、発泡体本体の高密度化されていない部分の厚さ(図1の7)、及び高密度化された層の厚さ(図1の5)はそれぞれ、典型的には、加熱ステップの終了時のそれらのそれぞれの厚さから5%以内である。

【0043】

冷却ステップが完了した後、部分的に高密度化された発泡体本体は、装置から除去される。圧力が解放されたときに多少の小さい弾性反発が見られる場合があり、部分的に高密度化された発泡体本体の厚さの小規模の拡大をもたらす。ほとんどの場合、この拡大は、5%未満であり、より典型的には2%未満である。必要な場合、部分的に高密度化された発泡体本体は、所望の長さ及び幅にトリミングされるか、または別様に切り分けられ得る。

30

【0044】

加熱圧盤2、プレス3、及び冷却圧盤6は全て、場合によっては、加熱及び冷却プロセス中に発泡体本体の主表面と接触する、実質的に平坦な表面を有する。構造物の材料は特に重要ではなく、ただしそれらは、ひずみなしでプロセスの温度及び圧力に耐えることができる。

【0045】

加熱及び冷却プロセス中に発泡体本体の主表面と接触する加熱圧盤2及び/または冷却圧盤6の表面は、所望に応じて粗面化されてもよい。そうすることによって、部分的に高密度化された発泡体本体にわずかな表面粗さを与えることができる。この表面粗さは、紙やすりのグリット指定の観点から表され得る。加熱圧盤2、プレス3、及び/または冷却圧盤6、ならびに部分的に高密度化された発泡体本体の表面粗さは、例えば、ISO/FEPAグリットスケールでP40~P120、好ましくはP60~P100であってもよい。

40

【0046】

図1に記載される方法は反転されてもよく、すなわち、加熱圧盤2は、発泡体本体1の頂部にあってもよく、プレス3は、発泡体本体1の下にあってもよい。

50

【0047】

高密度化された層が発泡体本体の両側に求められる場合、本方法は、2回実施され得、最初は、発泡体本体の片側を高密度化し、次いで、発泡体本体を反転し、反対側の表面を高密度化する。

【0048】

また、熱を発泡体本体の対向する表面に適用することによって、両方の表面を同時に高密度化することが可能である。そのような方法の一実施形態は、図2に示される。図2に示される特徴は、図1で同様に番号が付けられた特徴に対応する。図2中、厚さH₀を有する出発発泡体本体1が、2つの加熱圧盤2と加熱圧盤2Aとの間に配置され、上記のように圧力を受ける。これは、発泡体本体1のどちらの側の上にも2つの高密度化された層5を形成し、発泡体本体1は、加熱圧盤2及び2Aと接触する。高密度化された層5の加熱された表面は、冷却圧盤6と冷却圧盤6Aとの間で、すでに記載された一般的な方法で同時に冷却される。10

【0049】

図1及び2に例示される方法において、加熱または冷却圧盤及びプレスは、鋳型の対向する半分を形成してもよい。そのような場合、底部の鋳型半分は、出発発泡体本体を受容するための凹型空洞を有してもよい。そのような実施形態における鋳型の上半分は、発泡体本体の頂部の空洞に収まり、必要な圧力、ならびに必要な場合、必要な加熱及び/または冷却を提供する。

【0050】

部分的に高密度化された発泡体本体の連続的な製作のための装置及び方法が図3に示される。図3に示される特徴は、図1及び2で同様に番号が付けられた特徴に対応する。図3中、発泡体本体1は、一連のローラ15及び移動ベルト16などのコンベヤ手段上で、高密度化領域20を通して搬送される。本実施形態におけるコンベヤ手段は、下方圧力(矢印4によって表される)が加熱及び冷却ステップ中に発泡体本体1上に与えられる際に、発泡体本体1を支持する、下面を形成する。コンベヤ手段は、あるいは、一連の駆動ローラ、テンターフレーム、または他の移動台であってもよい。20

【0051】

図3に示される実施形態において、下方圧力が、継目なしベルト11及び一連のローラ12などの圧力手段によって、高密度化領域20中で発泡体本体1上に与えられる。圧力手段は、一連のローラ、金属もしくは他の材料の傾斜シート、またはすでに記載された発泡体本体1の頂部表面に熱及び圧力を伝達する同様の装置であってもよい。圧力手段及びコンベヤ手段は、発泡体本体1が移動する、次第に制限される垂直開口部を画定する。熱は、加熱圧盤またはすでに記載された他の加熱手段であってもよい、加熱手段2を使用して、発泡体本体1の頂部表面に適用される。30

【0052】

高密度化領域20を通る発泡体本体1の横移動の速度、及び継目なしベルト11と移動ベルト16との間の角度は、高密度化領域中で発泡体本体1に対する圧力が常に、出発発泡体本体の降伏圧縮強度未満になるように一緒に選択される。好ましくは、適用された圧力は、少なくとも50kPa、及び300kPa以下(しかし、発泡体本体1の降伏圧縮強度以下)である。したがって、発泡体本体1が高密度化領域20を横断する際のその厚さの減少は、本質的に、頂部表面におけるセルの崩壊及び関連した高密度化された層5の形成によるものである。図3に見られるように、高密度化された層5が、発泡体本体1が高密度化領域20を通って移動する際により厚くなる一方で、高密度化されていない部分7の厚さ及び発泡体本体1の厚さは減少する。実施例3において、全ての他の図面にあるように、高密度化された層5の厚さは、この場合もやはり、例示目的で誇張される。40

【0053】

所望の量の表面高密度化が得られると、次いで、発泡体本体1は、冷却領域21を横断する。冷却領域21中、発泡体本体1は、第2のコンベヤ手段(示されるように、ローラ17及び移動ベルト18からなるが、上記のような代替の装置を含むことができる)によ50

って下から支持される。下方圧力及び冷却は、第2の圧力手段（ローラ13及び継目なしベルト14からなるが、上記のような代替の装置を含むことができる）を介して、高密度化された層5の頂部表面上に提供される。冷却手段6は、発泡体本体1の高密度化された層5の頂部表面に直接的または間接的冷却を提供する。冷却領域21中、高密度化された層の温度は、すでに記載されたように、スチレン系ポリマーのガラス転移点を超える温度から50℃以下まで低減され、同時に、少なくとも0.5kPaであるが発泡体本体1の降伏圧縮強度未満である圧力を維持する。

【0054】

本製品は、少なくとも1つの主表面上に高密度化された被膜を有するモノリシックポリマー発泡体本体である。そのようなポリマー発泡体本体の一実施形態は、図4に示される。図4中、発泡体本体1は、セル（高密度化されていない）部分7と単一の高密度化された層5とを含む。別の実施形態が図5に示される。図5に示される実施形態では、発泡体本体1は、中心セル（高密度化されていない）部分7と各主表面上の高密度化された層5とを含む。それぞれの場合のセル部分7は、少なくとも5mm厚、及び好ましくは少なくとも10mm厚である。セル部分7は、例えば、部分的に高密度化された発泡体本体の厚さの20～90%を構成してもよい。高密度化された層7はそれぞれ、例えば、0.5～1.0、特に1～5mm厚であってもよい。

10

【0055】

図1、2、及び4～7において、発泡体本体1のセル部分7と高密度化された層5との間の接触面は、多少不規則であるものとして示される。1つまたは複数の高密度化された層5の厚さの多少の不規則性が生じ得るが（不規則な表面をもたらす）、不規則性は、例示目的で図1、2、及び4～7において誇張される。多くの場合、接触面は、たとえ不規則性があったとしてもほとんどない。

20

【0056】

本発明の部分的に高密度化された発泡体本体は、部分的に高密度化された発泡体本体の高密度化された層の表面が別の材料の層に積層される、発泡体積層体本体を調製するのに特に有用である。部分的に高密度化された発泡体本体が本発明の方法に従って両側で高密度化される場合、別の材料の層は、発泡体本体の片側または両側に積層されてもよい。

【0057】

単純な2層積層体31が図6に示される。図6中、本発明の発泡体本体1は、高密度化されていない部分7と高密度化された層5とを含む。適用層30は、高密度化された層5の表面に接着される。

30

【0058】

適用層30は、合成ポリマー、天然ポリマー、木材自体、ベニヤ板、パーティクルボード、もしくは配向性ストランドボードなどの木材製品、金属、紙、セラミック材料、または他の材料を含む、幅広い材料のいずれかから作られてもよい。適用層30は、単一の材料または材料の組み合わせから作られてもよい。それは、例えば、複数の層からなる積層体構造であってもよい。適用層30は、固体、セル、纖維、微粒子、または目的の用途に有用であり得るような他の物理的形態であってもよい。

【0059】

40

ある特定の実施形態では、本発明の発泡体本体の高密度化された表面に接着された適用層30は、纖維強化ポリマーである。纖維強化プラスチックは、強化纖維で充填されるポリマー相を含む。ポリマーは、熱可塑性または熱硬化性であってもよい。纖維は、例えば、ガラス纖維または他のセラミック纖維、炭素纖維、綿、麻、亜麻、シルク、及びウールなどの動物または植物由来の天然纖維、ならびにポリマー纖維を含む、任意の種類の纖維状材料であってもよい。

【0060】

纖維強化ポリマー層のそれぞれは、例えば、5～80重量%、特に25～70重量%の纖維含有量を有してもよい。纖維は、好ましくはガラスであるが、上記の他のいずれかであってもよい。ポリマーは、硬化エポキシ樹脂、硬化不飽和ポリエステル、またはポリウ

50

レタン、ポリ尿素、ポリウレタン尿素、ポリイソシアヌレート、もしくはポリウレタンイソシアヌレートなどのイソシアネート系ポリマーなどの熱硬化性樹脂であってもよい。あるいは、それは、ポリオレフィン、スチレンホモポリマーまたはコポリマー、ポリエステル、ポリカーボネート、熱可塑性ポリウレタン、アクリレートポリマーまたはコポリマーなどの熱可塑性であってもよい。繊維強化ポリマーは、着色されてもよく、及び／または露出表面上にグラフィック（文字、デザイン、ロゴ、装飾など）を含んでもよい。繊維強化ポリマー層は、例えば、0.25～300mmまたはそれ以上の厚さを有してもよい。好みの厚さは0.5～12mmである。

【0061】

特定の対象の積層体は、本発明の発泡体本体の芯を有する積層体であり、本発明に従つて両方の対向する側で高密度化され、かつ各高密度化された表面上で繊維強化ポリマーの層に結合されて、発泡体芯が中心を形成するサンドイッチ構造をもたらす。そのような実施形態が、図7に示される。図7中、積層体70は、本発明に従つて製作される中心の高密度化されていない部分7と外側の高密度化された層5とを有する、発泡体本体1を含む。繊維強化シート32は、接着剤層（図示せず）を介して発泡体本体の外側の高密度化された層5の露出表面に結合されて、3層の積層体を形成する。接着剤は別として、本実施形態において、発泡体本体1と繊維強化シート32との間に介在層はない。所望に応じて、繊維強化シート31の片方または両方の外側に、1つ以上の追加の層が含まれてもよい。

【0062】

他の層は、繊維強化ポリマー層の片方または両方の反対側に存在してもよい。

【0063】

図7に示される積層体（任意に、このような1つ以上の追加の外層を含む）は、例えば、冷蔵車、建物内の冷蔵空間などのための断熱パネルとして有用である。そのような使用のための積層体において、発泡体本体1の高密度化されていない部分7の厚さは、例えば、少なくとも10mm厚、または少なくとも20mm厚、または少なくとも40mm厚であってもよい。高密度化されていない部分7の体積密度は、例えば、24～60kg/m³、または28～50kg/m³であってもよい。高密度化された層5のそれぞれの面密度は、0.6～1.1kg/m³または0.7～0.95kg/m³であってもよく、これらの体積密度はそれぞれ、少なくとも200kg/m³または少なくとも400kg/m³であってもよく、それらの厚さは、0.5～5mmまたは1～3mmであってもよい。繊維強化プラスチック層31はそれぞれ、0.5～12mmの厚さを有してもよく、ガラス強化熱硬化性樹脂であってもよい。

【0064】

これらの積層体において、繊維強化プラスチックは、エポキシ接着剤、ウレタン接着剤、ホットメルト接着剤、または他の種類などの任意の好適な接着剤を使用して、発泡体本体に結合されてもよい。

【0065】

本発明の発泡体本体の利点は、それが他の材料によく結合し、剥離領域が存在するとき、本発泡体が、従来の発泡体よりもはるかによくそれらの剥離領域の伝播及び拡大に抵抗する。結果として、中間層は、積層体から排除され得、単純化されたアセンブリ、より低い費用、低減された重量（一定の積層体厚さで）、潜在的により大きい発泡体厚さ（同等の積層体厚さで）をもたらして、断熱値を改善する。

【0066】

以下の実施例は、本発明の範囲を制限するためではなく、本発明を例示するために提供される。全ての部及び百分率は、別段の定めがない限り重量による。

【0067】

実施例1及び2

39kg/m³の体積密度を有するポリスチレン発泡体は、55mmの厚さ、240mmの幅、及び260mmの長さを有するシートに切り分けられる。テフロンシートが16

10

20

30

40

50

0 で加熱された金属板上に配置され、ポリスチレン発泡体シートがテフロンプレート上に配置される。50 ~ 300 kPa の圧力が、ポリスチレン発泡体シートの頂部に適用される。ポリスチレンシートの底部表面は軟化し、セルは崩壊して、高密度化された層を形成する。シートは、ポリスチレン発泡体試料の厚さが 40 mmまで減少するまでその圧力で維持される。次いで、試料は除去され、高密度化された層の温度がほぼ室温まで低下するまで、すぐに約 8 kPa の圧力下で、約 5 分間、18 °C の温度の金属板上に配置される。

【 0 0 6 8 】

得られた部分的に高密度化された発泡体本体（実施例 1）は、約 38 ~ 38.5 mm 厚及びほぼ元の発泡体の体積密度である体積密度の高密度化されていない部分と、400 kg / m³ の体積密度を有する約 1.5 ~ 2 mm 厚の高密度化された層とを有する。次いで、発泡体本体は、40 mm × 200 mm × 260 mm の寸法にトリミングされ、40 × 40 mm × 260 mm の区分に切り分けられる。

【 0 0 6 9 】

実施例 2 は、出発発泡体本体が 60 mm 厚であることを除いて、同じ方法で作製される。高密度化後、発泡体本体は、約 38 mm 厚及びほぼ元の発泡体の体積密度である体積密度の高密度化されていない部分と、400 kg / m³ を有する約 2 mm 厚の高密度化された層とを有する。

【 0 0 7 0 】

3 層の積層体は、4 グラムの二液性ポリウレタン接着剤を使用して、5.4 kg / m² の面密度を有する 2 mm 厚のアルミニウムシートを高密度化されていない表面に接着することによって、実施例 1 及び 2 のそれぞれから作製される。約 2 kg / m² の面密度を有する 1.5 mm 厚のガラス繊維強化ポリエステルシートが、ポリエステルシートの 60 mm の長さの区分を積層体の一端で結合されていない状態のままにしておき、同じ量の同じ接着剤を使用して、発泡体本体の高密度化された表面に接着される。この非接着区分は、剥離パッチを模擬する。アセンブリは、20 kPa の適用圧力下で 14 時間圧縮されて、接着剤を硬化させる。これは、ポリエステルシートの一端が発泡体本体に結合していない積層体を製作する。得られた積層体は、指定された積層体実施例 1 及び 2 のそれぞれである。

【 0 0 7 1 】

比較積層体（A）は、発泡体芯の選択を除いて、同じ方法で作製される。この場合の発泡体芯は、実施例 1 及び 2 を作製するために使用される同じポリスチレン発泡体の 40 mm × 40 mm × 260 mm の区分である。この区分は、39 kg / m³ の体積密度を有し、高密度化された層を含まない。

【 0 0 7 2 】

第 2 の比較積層体（B）は以下の通り作製される。同じ高密度化されていないポリスチレン発泡体の 40 × 40 × 260 mm の区分が、すでに記載されたように、アルミニウムシートに一方の側を接着される。850 kg / m³ の体積密度を有する 2 mm のベニヤ板シートが、発泡体区分のもう一方の側に接着され、すでに記載された繊維強化ポリエステルの層が、ベニヤ板区分の頂部に接着され、前述同様に 60 mm の非結合区分を残す。このアセンブリは、他の試料と同様に、圧力下で 14 時間硬化される。

【 0 0 7 3 】

積層体のそれぞれの剥離強度が以下の通り試験される。ローディングブロックが、ガラス強化ポリエステル（GRP）層の剥離端部に接着される。別のローディングブロックが、同じ端部の対向するアルミニウム層に接着される。次いで、剥離強度が、100 mm の総変位に対して 100 mm / 分のクロスヘッド移動速度で、E2004-10 に従って測定される。剥離のためのエネルギーが判定され、剥離エネルギーは、クロスヘッド移動から得られる剥離領域で割られる、剥離のためのエネルギーとして計算される。加えて、剥離試料は、破壊モードを判定するために目視で検証される。結果は、表 1 にある通りである。

10

20

30

40

50

【0074】

【表1】

表1

名称	剥離エネルギー、N/m	破壊モード
比較A	160	発泡体の凝集破壊
積層体実施例1	>240	発泡体の凝集破壊
積層体実施例2	未判定	G R P凝集破壊
比較B	未判定	G R P凝集破壊

【0075】

10

比較Bは、ベニヤ板層が発泡体芯とG R P層との間に挿入されて、剥離領域の伝播を低減する、冷蔵車のためのパネルを作製する際に一般的に用いられる慣習を表す。それは、目標の性能レベルを表す。示されるように、比較試料Bは、発泡体芯よりもむしろ、G R Pシートの破壊によって破損を生じる。

【0076】

比較試料Aは、結合表面上で高密度化されていない発泡体芯を使用して、ベニヤ板層を排除する効果を示す。剥離エネルギーは低く、破壊モードは、発泡体凝集破壊である。

【0077】

20

積層体実施例1及び2は、本発明の効果を示す。積層体実施例1において、破壊モードは、なおも発泡体の凝集破壊であるが、剥離エネルギーは50%超増加する。複合体は、剥離伝播に対してはるかに抵抗力がある。積層体実施例2にあるように、高密度化された層がわずかにより厚いとき、発泡体破壊は、完全に回避される。実施例2は、発泡体とG R P層との間に中間の硬質層（ベニヤ板）を挿入する必要なく、比較試料Bと同様に機能する。

【0078】

実施例3

39 kg / m³の体積密度を有するポリスチレン発泡体が、80 mmの厚さ、200 mmの幅、及び260 mmの長さを有するシートに切り分けられる。テフロンシートが160で加熱された金属板上に配置され、ポリスチレン発泡体シートがテフロンプレート上に配置される。50~300 kPaの圧力が、ポリスチレン発泡体シートの頂部に適用される。ポリスチレンシートの底部表面は軟化し、セルは崩壊して、高密度化された層を形成する。シートは、ポリスチレン発泡体試料の厚さが60 mmまで減少するまでその圧力を保持される。次いで、試料は除去され、高密度化された層の温度がほぼ室温まで低下するまで、すぐに約8 kPaの圧力下で、約5分間、18°の温度の金属板上に配置される。次いで、高密度化及び冷却プロセスが、発泡体の厚さが40 mmまで減少するまで、発泡体の反対側で繰り返される。得られた部分的に高密度化された発泡体（実施例3）は、約36 mm厚の高密度化されていない芯と、芯の各側に約2 mm厚の高密度化された層とを有する。高密度化された層の体積密度は、約400 kg / m³である。

30

【0079】

実施例3の熱伝導率（ラムダ値）及び密度はそれぞれ、EN 12667 / EN 8301-91及びEN 1602 / ISO 845-95に従って測定される。

40

【0080】

比較のために（比較試料C）、出発発泡体（すなわち、高密度化なし）の熱伝導率及び密度が測定される。

【0081】

さらなる比較として（比較試料D）、すでに記載されたベニヤ板のシートを各側に接着することによって、出発発泡体の36 mm厚の区分が3層の積層体にされる。熱伝導率及び密度が測定される。

【0082】

この試験の結果は、表2に報告される通りである。

50

【0083】

【表2】

表2

名称	ラムダ (mW/m·K)	体積密度 (kg/m³)
実施例3	29.2	78
比較C	27.6	39
比較D	33	120

【0084】

表2のデータから分かるように、部分的高密度化方法は、ラムダのほんのわずかな増加をもたらす（実施例3対比較試料C）。結果として、部分的に高密度化された発泡体は、断熱値のごくわずかな損失で、同等の厚さで使用され得る。比較試料Dは、発泡体層をベニヤ板と対面させ（冷蔵車及び建物のための断熱パネルを作製する際に一般的であるよう）、発泡体厚さを低減して、同じ全体的な試料厚さを得る効果を示す。ラムダは、比較試料Cと比較して約20%増加する。このデータは、本発明の部分的に高密度化された発泡体を、断熱パネルで芯として使用される従来の発泡体芯／ベニヤ板アセンブリの代わりに使用する大きな利点を示す。

10

【0085】

実施例4

39kg/m³の体積密度を有するポリスチレン発泡体が、70mmの厚さ、200mmの幅、及び260mmの長さを有するシートに切り分けられる。テフロンシートが160で加熱された金属板上に配置され、ポリスチレン発泡体シートがテフロンプレート上に配置される。50~300kPaの圧力が、ポリスチレン発泡体シートの頂部に適用される。ポリスチレンシートの底部表面は軟化し、セルは崩壊して、高密度化された層を形成する。シートは、ポリスチレン発泡体試料の厚さが55mmまで減少するまでその圧力で保持される。次いで、試料は除去され、高密度化された層の温度がほぼ室温まで低下するまで、すぐに約8kPaの圧力下で、約5分間、18°の温度の金属板上に配置される。次いで、高密度化及び冷却プロセスが、発泡体の厚さが40mmまで減少するまで、発泡体の反対側で繰り返される。得られた部分的に高密度化された発泡体（実施例4）は、約36~37mm厚の高密度化されていない芯と、芯の各側に約1.5~2mm厚の高密度化された層とを有する。高密度化された層の体積密度は、約400kg/m³である。

20

【0086】

実施例3及び4の圧縮強度は、EN 826に従って判定される。試料は、40mm厚×40mm幅及び120mm長さの寸法に切断される。WTF-EC-12固定具（ASTM C364試験用に設計される）が、試験試料の各端部の上に適用されて、端部破損を防止する。発泡体は、高密度化された表面がクロスヘッド移動方向と平行に載置される。結果は、表3にある通りである。

30

【0087】

比較試料Cの圧縮強度が同じ方法で評価される。結果は表3にある。

【0088】

40

【表3】

表3

名称	説明	降伏圧縮強度、kPa
実施例3	両側で高密度化される	>1400
実施例4	両側で高密度化される	>800
比較C	高密度化されていない発泡体	330

【0089】

このデータは、発泡体の部分的高密度化による圧縮強度の非常に大きい増加を示す。
本発明に関連する発明の実施態様の一部を以下に示す。

50

[態様 1]

スチレン系ポリマー発泡体の表面を高密度化するための方法であって、

a) 熱及び圧力を、少なくとも 25 mm の当初厚さを有する出発モノリシック熱可塑性スチレン系ポリマー発泡体の少なくとも 1 つの表面上に適用して、前記表面を、前記スチレン系ポリマーのガラス転移点を超える温度まで局所的に加熱し、前記表面に隣接するセルを崩壊させて、そのような表面上に高密度化された被膜を形成し、少なくとも 5 mm の厚さ及び 80 kg / m³ 以下の体積密度を有する高密度化されていない芯と、少なくとも 0.6 kg / m² の面密度及び少なくとも 200 kg / m³ の体積密度を有する少なくとも 1 つの高密度化された表面と、を有する多層モノリシック発泡体を製作することと、

b) 前記多層モノリシック発泡体の前記 1 つまたは複数の高密度化された表面上の圧力を維持すると同時に、前記多層モノリシック発泡体の前記加熱及び高密度化された表面(複数可)を、前記スチレン系ポリマーのガラス転移点を超える温度から 50 以下に冷却することと、を含み、前記維持された圧力は、少なくとも 1.5 kPa であるが、前記高密度化されていない芯を永久的に変形させるには不十分である、前記方法。

10

[態様 2]

ステップ a) 及び b) の前記圧力は、前記出発ポリマー発泡体の圧縮強度未満である、上記態様 1 に記載の方法。

[態様 3]

ステップ a) において、少なくとも 400 kg / m³ の体積密度を有する高密度化された表面が製作される、上記態様 1 または 2 に記載の方法。

20

[態様 4]

ステップ a) において、少なくとも 0.8 kg / m² の面密度を有する高密度化された表面が製作される、上記態様 1 、 2 、または 3 に記載の方法。

[態様 5]

前記ポリマー発泡体の 2 つの対向する側が高密度化される、上記態様 1 ~ 4 のいずれかに記載の方法。

[態様 6]

前記発泡体の前記 2 つの対向する側は、前記発泡体の片側にステップ a) 及び b) を実施し、次いで、前記発泡体の反対側にステップ a) 及び b) を実施することによって、順次に高密度化される、上記態様 5 に記載の方法。

30

[態様 7]

前記発泡体の前記 2 つの対向する側は、前記発泡体の前記対向する側のそれぞれにステップ a) 及び b) を同時に実施することによって、同時に高密度化される、上記態様 5 に記載の方法。

[態様 8]

少なくとも 5 mm の厚さ及び 80 kg / m³ 以下の体積密度を有する高密度化されていない芯と、少なくとも 0.6 kg / m² の面密度及び少なくとも 200 kg / m³ の体積密度を有する少なくとも 1 つの高密度化された表面と、を有するモノリシック多層スチレン系ポリマー発泡体。

40

[態様 9]

前記高密度化されていない芯は、50 kg / m³ 以下の体積密度を有する、上記態様 8 に記載の発泡体。

[態様 10]

前記高密度化された表面は、少なくとも 400 kg / m³ の体積密度及び少なくとも 0.8 kg / m² の面密度を有する、上記態様 8 または 9 に記載の発泡体。

[態様 11]

2 つの対向する側のそれぞれの上に高密度化された表面を有する、上記態様 8 ~ 10 のいずれかに記載の発泡体。

[態様 12]

多層積層体であって、前記積層体は、発泡体芯と、前記発泡体芯の少なくとも 1 つの表

50

面に結合されたガラス強化プラスチックシートとを含み、前記発泡体芯は、少なくとも5mmの厚さ及び 80 kg/m^3 以下の体積密度を有する高密度化されていない芯と、少なくとも 0.6 kg/m^3 の面密度及び少なくとも 200 kg/m^3 の体積密度を有する少なくとも1つの高密度化された表面と、を有するモノリシック多層スチレン系ポリマー発泡体であり、前記ガラス強化プラスチックシートは、前記ポリマー発泡体の高密度化された表面に結合される、前記多層積層体。

[態様 13]

前記高密度化されていない芯は、 50 kg/m^3 以下の体積密度を有する、上記態様12に記載の多層積層体。

[態様 14]

前記高密度化された表面は、少なくとも 400 kg/m^3 の体積密度及び少なくとも 0.8 kg/m^2 の面密度を有する、上記態様12または13に記載の多層積層体。

[態様 15]

前記発泡体芯は、2つの対向する高密度化された表面を有し、ガラス強化プラスチックシートは、前記発泡体芯の前記高密度化された表面のそれぞれに結合される、上記態様12~14のいずれかに記載の多層積層体。

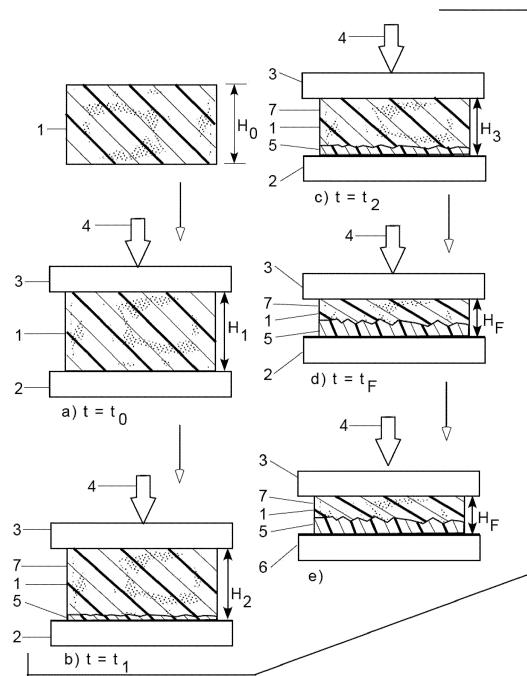
[態様 16]

前記発泡体芯の前記高密度化されていない部分の前記厚さは、少なくとも少なくとも40mm厚である、上記態様15に記載の多層積層体。

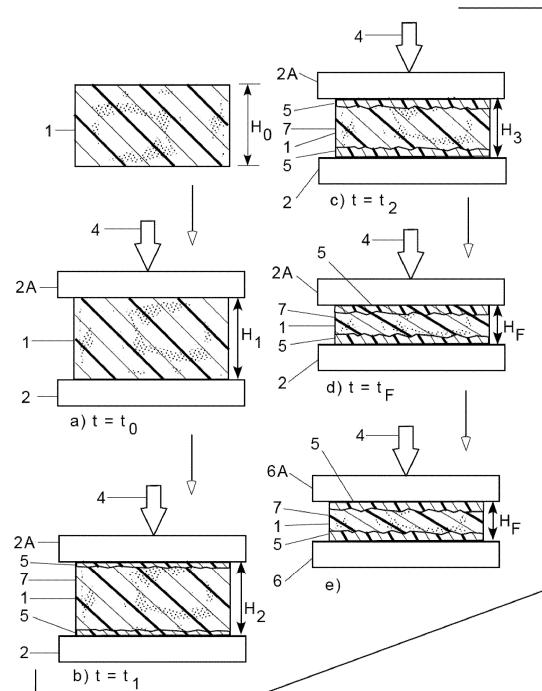
[態様 17]

前記高密度化された層のそれぞれの前記面密度は、 $0.7\sim0.95\text{ kg/m}^3$ であり、前記高密度化された層のそれぞれの前記厚さは、1~3mmであり、前記繊維強化プラスチック層はそれぞれ、 $0.5\sim1.2\text{ mm}$ の厚さを有する、上記態様12~16のいずれかに記載の多層積層体。

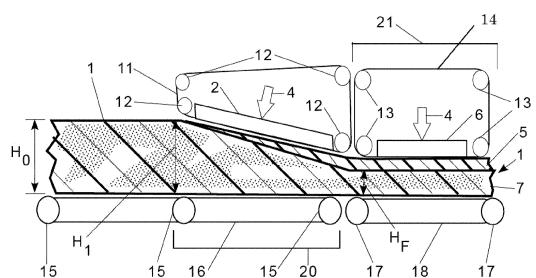
【図1】



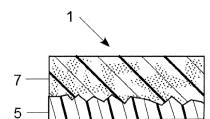
【図2】



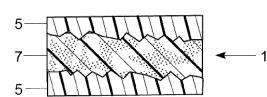
【図3】



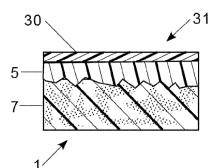
【図4】



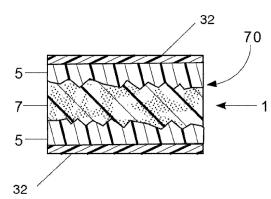
【図5】



【図6】



【図7】



フロントページの続き

(74)代理人 100128495

弁理士 出野 知

(74)代理人 100173107

弁理士 胡田 尚則

(72)発明者 ファビオ・ドッタヴィアーノ

スイス連邦 ツェーハー ヒルツエル ツェーハー-8816 シャルビザウヴェーク 3

審査官 芦原 ゆりか

(56)参考文献 特開平06-200072(JP,A)

特開昭62-271729(JP,A)

特開昭63-209925(JP,A)

特開昭50-141671(JP,A)

特開昭56-002138(JP,A)

特開2000-117866(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08J 9/00-42

B29C 67/20

B29C 44/00-60

B32B